Münster.1933.№ 38 Phil. Diss.

Über die Addition von Nitrosylchlorid an Fettsäuren und Fette

Beiträge zur Fettanalyse

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

vorgelegt von

Paul Roever

aus Mexiko

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig

1933

Dekan: Professor Dr. Eitel
Referent: Professor Dr. H. P. Kaufmann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1933

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Kurzer Überblick über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte organische Verbindungen 4

Zusammenfassung der bekannten Nitrosylchlorid-Anlagerungen . . 8

Die Herstellung von reinem Nitrosylchlorid 8

Maßanalytische Bestimmung des Nitrosylchlorids 11

I. Versuche zur Bestimmung der bei Hydrolyse von Nitrosylchlorid gebildeten salpetrigen Säure 11

II. Versuche zur Bestimmung der bei Hydrolyse von Nitrosylchlorid gebildeten Salzsäure 15

Die Nitrosylzahl 20

Fettsäuren 28

Fette 32

Bewertung der Resultate 38

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit 41

Lebenslauf.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547410_0115

Einleitung.

Durch die partielle Addition von Brom und Rhodan an mehrfach ungesättigte Fettsäuren eröffnete sich die Möglichkeit, Gemische von einfach und mehrfach ungesättigten Säuren quantitativ zu bestimmen. Dieses Problem war besonders wichtig für die Analyse der Fette. In den natürlichen Fetten liegen Gemische von gesättigten, einfach ungesättigten und mehrfach ungesättigten hochmolekularen Fettsäuren, mit Glycerin verestert, vor. Bis in die jüngste Zeit hinein mußte die Fettanalyse sich beschränken, eine Kennzahl zu verwenden, die nur über die Gesamtmenge der ungesättigten Fettsäuren Aufschluß gab, die Jodzahl. Die Kenntnis der Mengen der Einzelbestandteile ist jedoch nicht nur wissenschaftlich von Bedeutung, sondern auch in der Technologie der Fette von höchstem Interesse. So hängt der Grad der Trockenfähigkeit der zu Firnissen benutzten trocknenden Öle von der Menge der vorhandenen mehrfach ungesättigten Säuren ab. Ein Leinöl wird als Rohstoff für die Firnisbereitung um so wertvoller sein, je höher sein Prozentgehalt an Linolensäure ist. Weiterhin ist es für die Härtung von flüssigen Fetten unumgänglich, den Hydrierungsverlauf exakt kontrollieren zu können. Von der ursprünglichen totalen Hydrierung ist man längst abgekommen. Die Härtung soll Speisefette liefern, die in ihrem Verhalten den natürlichen streichfähigen Fetten, wie Butter oder Schmalz, ähneln. Letztgenannte Fette enthalten mehrfach ungesättigte Säuren nur in geringer Menge. Die Hydrierung muß demnach so geleitet werden, daß sie bei einfach ungesättigten Fettsäuren, bezugsweise deren Glyceriden, stehen bleibt. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch das Studium des Fettstoffwechsels die Kenntnis der Mengenverhältnisse der Fettsäuren verschiedenen Sättigungsgrades verlangt.

Es steht zu erwarten, daß die experimentellen Grundlagen, die auf dem Gebiet der Fettanalyse in der genannten Richtung erzielt worden sind, auch auf anderen Gebieten der organischen Chemie sich auswerten lassen. Ein Beispiel dafür bietet die Analyse der

ätherischen Öle [1]). Auf dem Gebiet der Kautschuk-Chemie hat Pummerer bereits die bei Fetten erzielten Fortschritte auszuwerten versucht [2]).

Mehrfach ungesättigte organische Verbindungen der aliphatischen Reihe gewinnen auch für andere biologisch wichtige Stoffe eine immer größere Bedeutung. Nach den Untersuchungen von R. Kuhn liegen in dem Carotin, das als Wachstumsvitamin angesprochen werden darf, hochmolekulare ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit zahlreichen Doppelbindungen vor. Früher oder später werden bei der exakten Erforschung, insbesondere der quantitativen Bestimmung derartiger Naturprodukte, die völlige und partielle Absättigung der Doppelbindung mit Halogen und halogenähnlichen Produkten eine Rolle spielen.

Ein besonders schönes Beispiel der partiellen Halogenaddition an mehrfach ungesättigte Fettsäuren bietet die in dem Holzöl vorkommende Eleostearinsäure. Hier ist es gelungen, willkürlich eine, zwei oder alle drei Doppelbindungen mit Brom abzusättigen [3]). Dasjenige Fettsäuregemisch, das in der Mehrzahl der Fette vorkommt und infolgedessen analytisch am wichtigsten ist, kann man in dem System: Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure erblicken. Die üblichen Jodzahlmethoden liefern hier eine Kennzahl, die eine völlige Absättigung aller Doppelbindungen erstrebt. In der sogenannten partiellen Jodzahl wurde erstmals der Versuch gemacht, eine teilweise Anlagerung von Halogen bis zu einförmig charakteristischen Endpunkten zu erzielen [4]). Bei der Untersuchung der Kakaobutter ließ sich diese Kennzahl erfolgreich verwerten. Die exakte Durchführung der Methode ist jedoch umständlich, zeitraubend und infolgedessen für die praktische Fettanalyse ungeeignet. Hier konnte das halogenähnliche Rhodan weit zweckmäßiger verwendet werden. Nachdem die Addition von Rhodan an mehrfache Bindungen entdeckt [5]) und die maßanalytische Verwertung derselben gefunden worden war [6]), ließ sich die Rhodanometrie der Fette an zahlreichen Beispielen mit Erfolg verwenden. Auf eine genaue Schilderung der Methode, die heute zu dem Rüstzeug des Fettchemikers gehört und in zahlreichen Betrieben bei

---

[1]) H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 267 (39), 1, 249 (1929).
[2]) Pummerer, Jodzahl und Rhodanzahl des Kautschuks.
[3]) H. P. Kaufmann und Lutenberg, Ber. 62, 392 (1929).
[4]) H. P. Kaufmann l. c.
[5]) H. P. Kaufmann und Liepe, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 33, 139 (1923).
[6]) H. P. Kaufmann, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 263 (35), 701 (1925).

der Kontrolle der Rohstoffe und Zwischenfabrikate benutzt wird, kann an dieser Stelle verzichtet werden. Es soll nur diejenige Seite der Rhodanometrie eine Erwähnung finden, die den Anlaß zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung gegeben hat.

Ein Gemisch von ungesättigten Säuren (insbesondere Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure) kann mit Hilfe der Jodzahl und Rhodanzahl auf Grund der bekannten Einwaage quantitativ erfaßt werden. Bezeichnet man die % Ölsäure mit O, die % Linolsäure mit L und die % Linolensäure mit Le, so dienen für die Errechnung der Einzelbestandteile folgende Gleichungen:

1) $O + L + Le = 100.$
2) $90\,O + 2 \cdot 90\,L + 3 \cdot 90\,Le = 100 \cdot JZ.$
3) $90\,O + 90\,L + 2 \cdot 90\,Le = 100 \cdot RhZ.$

Schwieriger werden die Verhältnisse, wenn gleichzeitig gesättigte Säuren vorhanden sind. Hier handelt es sich um ein System von vier Komponenten, wenn man die gesättigten Säuren als Summe erfaßt. Die Kenntnis der einzelnen gesättigten Säuren ist meist für praktische Zwecke ohne große Bedeutung. Aus der Einwaage, der Jodzahl und der Rhodanzahl lassen sich die einzelnen Mengen nicht errechnen, da vier Unbekannte und drei Gleichungen vorhanden sind. H. P. Kaufmann und M. Keller haben sich daher in der Weise geholfen, daß sie die Mengen der gesättigten Säuren auf präparativem Wege ermittelten. Dies geschieht am besten nach der Methode von Bertram. Nunmehr lassen sich die einzelnen Bestandteile nach folgendem, auch in die „Einheitsmethoden" der Wizoeff übergegangenen Schema berechnen.

1) $O = (100 - G) - 1{,}104\,(JZ. - RhZ.).$
2) $L = (100 - G) - 1{,}104\,(2\,RhZ. - JZ.).$
3) $Le = -(100 - G) + 1{,}104\,RhZ.$

Die präparative Bestimmung des gesättigten Anteils der Fette bedeutet eine für die praktische Fettanalyse unerwünschte Komplikation. Es muß daher nach einer weiteren Methode gesucht werden, die auf dem verschiedenen Verhalten der ungesättigten Fettsäuren beruht. Diese Methode kann nur auf Eigenschaften der mehrfachen Bindung basieren, insbesondere also auf Additionsreaktionen. Dafür sei folgendes Beispiel genannt: Brom nach Art der bekannten Jodzahlmethode zur Anwendung gebracht, sättigt sämtliche vorhandenen Doppelbindungen ab. Rhodan lagert sich an Ölsäure quantitativ an, beansprucht aber nur eine der Doppelbindungen der Linolsäure und zwei der drei in der Linolensäure vor-

handenen Doppelbindungen. Gelänge es nun, eine Methode zu finden, bei der sich Halogen oder ein anderer geeigneter Stoff z. B. an Ölsäure quantitativ, an Linolsäure wie Rhodan, an Linolensäure aber nur an eine Doppelbindung anlagert, so wäre damit eine Konstante geschaffen, die unter Hinzuziehung der bekannten Einwaage die rechnerische Ermittlung sämtlicher einzelner Bestandteile erzielt. Zur schnellen Durchführung der Analyse ist auch hier eine maßanalytische Methode anzuwenden.

Die Zahl der Stoffe, die durch Addition an mehrfache Bindungen sich anlagert, ist verhältnismäßig gering. Außer Halogen und Pseudo-Halogenen kommen der Wasserstoff, der Schwefel und Alkalimetalle in Frage. In jüngster Zeit ist auch die Umsetzung von Phosphorchloriden mit doppelt und dreifach ungesättigten Verbindungen studiert worden [7]). Auch Halogenwasserstoffsäuren kann man an Doppelbindungen addieren. Die Reaktion verläuft aber sehr träge. Gelingt es, hier eine Beschleunigung zu erreichen, so könnte durch Titration der nicht addierten Säure eine einfache acidimetrische Titration erfolgversprechend sein.

Gegenstand nachstehender Untersuchung ist das Studium der Addition eines zu diesen Zwecken wenig bekannten Stoffes: des Nitrosylchlorids. Selbst wenn es nicht gelang, eine partielle Addition des Nitrosylchlorids an mehrfach ungesättigte Fettsäuren durchzuführen, so müßte schon die präparative Bearbeitung der genannten Aufgabe von hohem Interesse sein, da die Umwandlungen der erhaltenen Nitrosochloride in andere Derivate von Fettsäuren, z. B. in Oxime und Aminosäuren zu Stoffen führt, die in der Chemie bisher völlig vernachlässigt worden sind.

Kurzer Überblick über die Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte organische Verbindungen.

Die Anlagerungsprodukte von Nitrosylchlorid an ungesättigte Verbindungen bezeichnet man als Nitrosochloride. Sie sind schon länger bekannt und dienen öfters zur Charakterisierung der ungesättigten Natur organischer Stoffe. Letztere zeigen meist grüne oder blaue Färbungen, wenn ihre Lösungen mit Nitrosylchlorid behandelt werden. Diese Reaktion ist aber ebensowenig absolut sicher wie die Umsetzung mit Brom. Denn es gibt Stoffe, deren mehrfache Bindungen weder mit Brom noch mit Nitrosylchlorid reagieren.

[7]) Bergmann, Ber. 66, 278 (1933).

Nitrosochloride bilden sich vorzugsweise, nicht aber ausschließlich, wenn die Gruppe $R_2C=CHR$ vorhanden ist. Diese Gruppe kann auch in Ringsystemen vorkommen. Nach einiger Zeit scheiden sich aus den farbigen Lösungen der Nitrosochloride farblose Kristalle ab, die noch das Chlor und den Nitrosorest enthalten, aber das doppelte Molekulargewicht der gefärbten Reaktionsprodukte [8]) haben. In ihren Reaktionen verhalten sich diese bimolekularen Nitrosochloride aber monomolekular. Auch färben sich diese festen Substanzen im Schmelzfluß zuweilen wieder blau, so z. B. Pinol-Binitrosochlorid [9]). In einigen Fällen lassen sich die monomolekularen Nitrosochloride rein gewinnen, so z. B. das Nitrosochlorid des Trimethyläthylens [10])

$$(CH_3)_2 \cdot \underset{|}{\overset{Cl}{C}} \cdot \underset{|}{\overset{NO}{CH}} \cdot CH_3$$

Das erste Nitrosochlorid wurde von Bunge [11]) präparativ isoliert, und zwar das des Amylens, das durch Einwirkung von Königswasserdämpfen gewonnen werden konnte. Unabhängig von ihm hat Tilden [12]) das Nitrosochlorid eines Terpens dargestellt, indem er Nitrosylchlorid auf gekühltes Terpentinöl oder Pinen einwirken ließ. Zur gleichen Zeit versuchte Tönnies [13]) in Analogie zu ähnlichen Versuchen mit salpetriger Säure, mit dem Chloranhydrid dieser Säure, dem Nitrosylchlorid, analoge Resultate zu erhalten. So entstanden die Nitrosochloride des Anethols und des Amylens. Andere Kohlenwasserstoffe, die Nitrosochloride ergaben und von Tilden und Sudborough [14]) untersucht wurden, sind Propylen, Isobutylen, Trimethyläthylen, Hexylen, Octylen, Phenyläthylen (Styrol), Diphenyläthylen (Stilben). Thiele [15]) konnte dagegen das Nitrosochlorid des Tetramethyläthylens dadurch gewinnen, daß er zu einer Lösung des Kohlenwasserstoffs und alkoholischer Salzsäure konzentriertes Natriumnitrit hinzugab. Von Tilden und Forster [16]) wurden weiterhin Ölsäure, Elaidinsäure und Erucasäure mit Nitrosylchlorid zur Reaktion gebracht. Diese Autoren leiteten

---

[8]) Baeyer, Ber. 28, 641, 650, 1586 (1895); Ber. 29, 1078 (1896).
[9]) Wallach u. Sieverts, Anm. 306, 278 (1899).
[10]) Jul. Schmidt, Ber. 35, 2323, 3727 (1902).
[11]) Bunge, Ber. 4, 289 (1871).
[12]) Tilden, Ber. 8, 549 (1875); Ber. 10, 908 (1877).
[13]) P. Tönnies, Ber. 12, 169 (1879).
[14]) Tilden u. Sudborough, Trans. 63, 479 (1893).
[15]) Thiele, Ber. 27, 455 (1894).
[16]) Tilden u. Forster, J. chem. Soc. 65, 324 (1894).

in die Chloroformlösung der Fettsäuren Nitrosylchlorid ein, verjagten mittels trockner Luft das Chloroform und trockneten das überbleibende blaue Öl in einem Exsiccator 12 Stunden lang. Aus dieser Lösung bildeten sich wachsartige Kristalle, die sich aus warmem Alkohol umkristallisieren ließen. — Es sei hier vorweggenommen, daß ich die oben genannten Nitrosochloride auch erhalten habe, indem ich die geschmolzene Eruca- bzw. Elaidinsäure mit Nitrosylchlorid behandelte. Das Nitrosochlorid der Tiglinsäure konnte aber nicht auf diese Weise hergestellt werden. Hier erhielt ich jedoch ein monomolekulares Nitrosochlorid in Form einer blauen Flüssigkeit dadurch, daß ich die Fettsäure in einer Nitrosylchloridlösung in Tetrachlorkohlenstoff löste. Das Öl ergab nach Carius einen 5% zu niedrigen Chlorwert. In heißem Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln löslich, hat das Tiglinsäurenitrosochlorid einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch. — Tilden und Forster untersuchten auch die Einwirkung des Nitrosylchlorids auf Äthylen (Phenylnitroäthylen), Phenanthren, Acenaphthylen, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Zimtsäure, Zimtsäureäthylester, Fumar- und Maleinsäure, Eugenol und Eugenoläthylester und Safrol. Sie erhielten aber bei diesen Verbindungen keine Nitrosochloride. Zimtsäure brachten sie mit flüssigem Nitrosylchlorid in einem Bombenrohr zusammen und ließen sie bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen. Beim Öffnen der Röhre entwichen große Mengen Kohlendioxyd und ein grünes Öl blieb zurück. Es schieden sich aus dieser Lösung farblose Kristalle, die bei 167° schmolzen. Wahrscheinlich sind diese Kristalle mit der Dichlorzimtsäure identisch, die bei 164° schmilzt. Es scheint also, daß im Falle der Croton- und Zimtsäure die anliegende Carboxylgruppe angegriffen wird. Nicht erklärlich ist, weshalb Styrol und Stilben Nitrosylchlorid anlagern, während die CH = CH-Gruppe bei Phenanthren und Acenaphthylen nicht beeinflußt wird. Interessant ist auch der Reaktionsunterschied[17]) zwischen den Verbindungen, welche die Allylgruppe — $CH_2 \cdot CH = CH_2$ —, und den isomeren Verbindungen, welche die Propenylgruppe — $CH = CH \cdot CH_3$ — enthalten. Beide addieren zwei Atome Brom, aber nur die Propenylgruppe ergibt Nitrosochloride und Nitrosate. Diese Differenzierung erscheint für analytische Zwecke wichtig.

Die Nitrosochloride ließen sich mit Erfolg zur Strukturbestimmung der Terpene heranziehen. So konnte Baeyer bei seinen Unter-

---

[17]) Angeli, Ber. 24, 2994 (1892).

suchungen über Carvon [18]) diese Anlagerungsprodukte zweckmäßig verwenden. Wallach [19]) erzielte, wie aus seinen umfangreichen Arbeiten über Terpene und Campher hervorgeht, gute Ergebnisse, als er die Nitrosochloride derart herstellte, daß er die Lösung der Substanzen in Amylennitrit mit konzentierter Salzsäure behandelte [20]). So erhielt er das Pinen- und Limonennitrosochlorid, das schon von Tilden isoliert worden war [21]), mit guter Ausbeute. Außerdem konnte er Dipenten- und Sylvestrennitrosochlorid herstellen. Campher dagegen lagerte kein Nitrosylchlorid an. Im übrigen sind das Menthennitrosochlorid [22]) und das Terpineolacetatnitrosochlorid bekannt [23]). Interessant ist die Isolierung der α- und β-Limonennitrosochloride [24]). Von Bedeutung war die Überführung des Limonens über das Nitrosochlorid zum Carvon durch H. Goldschmidt [25]).

Die Nitrosochloride, auch Nitrosite und Nitrosate, setzen sich oft mit primären und sekundären Aminen zu den sog. Nitrolaminen um, wie aus folgendem Beispiel ersichtlich: Die Nitrolamine eignen sich häufig besser zur Charakterisierung als die Nitrosochloride, da sie eine größere Kristallisationsfähigkeit und einen schärferen Schmelzpunkt besitzen [26]). Manche Nitrosochloride tauschen mit Alkohol das Chlor gegen den Rest-OR aus [27]). Beim Erwärmen oder Kochen mit Alkohol, Wasser oder verdünnten Säuren verwandelt sich die Nitrosogruppe in die Oximgruppe [28]). Endlich sei noch bemerkt, daß die Nitrosochloride direkt zu Aminen reduziert werden können, und zwar mit Hilfe von Zinkstaub und Eisessig, wenn sie vorher mit Natriumacetat behandelt worden sind, um das Chlor durch den Essigsäurerest zu ersetzen [29]).

Einen Überblick über die Anlagerungen von Nitrosylchlorid ergibt die folgende Tabelle.

---

[18]) Baeyer, Ber. 28, 641, 650, 1586 (1895); 29, 1078 (1896).
[19]) Wallach, Ann. 252, 102 (1889); 306, 278 (1899); 332, 330 (1904).
[20]) Wallach, Ann. 245, 241 (1888).
[21]) Tilden, Jahresber. f. Chem. f. 1874, 212; 1875, 390; 1877, 427; 1878, 979; 1879, 396.
[22]) Kremers, Amer. Chem. Journ. 16, 395 (1894).
[23]) Baeyer ebenda.
[24]) Wallach, Ber. 28, 1311 (1895).
[25]) H. Goldschmidt, Siehe Lehrb. d. organ. Chem. v. P. Karrer 2. Aufl. 1930 (Verl. Georg Thieme) S. 650.
[26]) Wallach, Ann. 241, 296 (1877).
[27]) Wallach u. Sieverts, Ann. 306, 278 (1899).
[28]) Wieland, Ann. 329, 225 (1903).
[29]) Wallach, Ann. 389, 188 (1912).

Zusammenfassung der bekannten Nitrosylchlorid-Anlagerungen.

Ungesättigte Verbindungen	Anlagerung?
Äthylen	nein
Propylen	ja
Isobutylen	ja
Trimethyläthylen	ja
Tetramethyläthylen	ja
Hexylen	ja
Octylen	ja
Styrol	ja
Stilben	ja
Phenylnitroäthylen	nein
Phenanthren	nein
Acenaphthylen	nein
Crotonsäure	nein
Isocrotonsäure	nein
Zimtsäure	nein
Zimtsäureäthylester	nein
Ölsäure	ja
Elaidinsäure	ja
Erucasäure	ja
Tiglinsäure	ja
Linol- und Linolensäure	ja
Linolsäuremethylester	ja
Fumarsäure	nein
Maleinsäure	nein
Eugenol	nein
Eugenoläthylester	nein
Safrol	nein
Isosafrol	ja
Anethol	ja
Pinen	ja
Limonen (α und β)	ja
Menthen	ja
Terpinolacetat	ja
Sylvestren	ja
Camphen	nein

Die Herstellung von reinem Nitrosylchlorid.

Bei Zimmertemperatur und normalem Druck ist Nitrosylchlorid ein rotgelbes Gas von charakteristischem, stechendem Geruch. Bei -5^0 kondensiert es sich zu einer roten Flüssigkeit und erstarrt bei -61^0 zu blutroten Kristallen. Die Darstellung kann

auf mannigfache Art vor sich gehen. Man kann z. B. Nitrosylchlorid aus Stickstoffmonoxyd und Chlor [30]), aus gasförmigem Chlorwasserstoff und Stickstoffmonoxyd [31]) bzw. Stickstoffdioxyd [32]) bzw. Distickstofftrioxyd [33]) oder aus Bleikammerkristallen und Natriumchlorid herstellen. Letztere Methode wurde von mir durchgehend angewandt, besonders weil man den Versuch sich selbst überlassen konnte. Normalschliffapparaturen wurden verwendet, so daß das Arbeiten mit dem stechenden Gas nicht störte. Das Stickoxyd, welches durch Auftropfen von konzentrierter Salpetersäure auf Kupferspäne hergestellt war, wurde durch einen senkrecht gestellten Kühler geleitet, so daß das kondensierte Wasser ablaufen konnte. Dann wurde das Gas mit Chlorcalcium getrocknet und in konzentrierter Schwefelsäure absorbiert. Bei Anwendung von 300 g Schwefelsäure entstanden 390 g Bleikammerkristalle, $HNOSO_4$, bei einer Reaktionsdauer von ungefähr 8 Stunden (Figur 1). Die Blei-

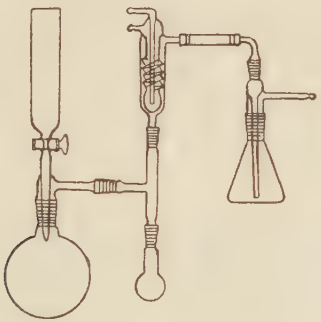


Fig. 1.

kammerkristalle wurden mit etwa der gleichen Menge getrocknetem Kochsalz auf dem Wasserbad umgesetzt. Das entstandene Nitrosylchlorid trocknete man durch Überleiten über Calciumchlorid und kondensierte es in einem Vorratsgefäß, das in Kältemischung stand. Girard und Pabst [34]) behaupten, daß schon nach einer Destillation das Produkt rein ist. Meine Versuche zeigten aber, daß man sogar durch mehrfache Destillation ein Präparat erhält, dessen Chlor-

[30]) Wurtzel, Cpt. Rend. 155, 152, 345 (1912); J. chim. phys. 11, 234 (1913).
[31]) Briner, Wroczynski, Cpt. Rend. 148, 1518; 194, 1372 (1909).
[32]) R. Müller, Ann. 122, 1 (1862).
[33]) Briner, Pylkoff, J. chim. phys. 10, 648 (1912).
[34]) Girard u. Pabst, Bl. soc. chim. (2) 30, 531 (1878).

wert zu hoch ist. Rheinboldt[35]) rektifiziert über Phosphorpentoxyd, Dominik[36]) trennt das Chlor vom Nitrosylchlorid, indem er das Gasgemisch mit konzentrierter Salpetersäure bei 20 bis 30° digeriert. Briner und Pylkoff[37]), Trautz und Gerwich[38]), auch Stähler[39]) und Fenaroli[40]) beschreiben verschiedene Methoden zur Entfernung des Chlorüberschusses, um ein reines Produkt zu erzielen. Schumacher[41]) zeigt, daß man ein durchaus reines Nitrosylchlorid über die Additionsverbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$ erhält. Gall und Mengdel[42]) haben diese Additionsverbindung hergestellt und untersucht. Das Produkt entsteht langsam bei $-19°$, wenn man Nitrosylchlorid mit Sublimat zusammenbringt. Die Additionsverbindung ist kristallin, gelb, aber unbeständig. Diese Art der Reinigung führte ich zweckmäßig in folgender Weise aus (Figur 2).

Fig. 2.

Ein Gefäß wird zur Hälfte mit Sublimat gefüllt, in Kältemischung gesetzt, Nitrosylchlorid hineingeleitet und bei $-20°$ mehrere Stunden stehen gelassen. Das Ganze läßt man sich dann bis zur Zimmertemperatur erwärmen und öffnet den Hahn A zwei- bis dreimal zwei Sekunden lang, damit das Chlor bzw. der Chlorwasserstoff entweichen kann. Das Nitrosylchlorid läßt sich durch geringes Erwärmen des Gefäßes von der Additionsverbindung leicht abspalten. Bei der Analyse des so gereinigten Nitrosylchlorids erhielt ich einen nahezu theoretischen Chlorwert. Es kann dann in eine Slottasche Bombe überdestilliert werden, welche als praktisches Vorratsgefäß dient, da man die gebrauchte Menge des Nitrosylchlorids direkt ablesen kann. In manchen Fällen ist es

[35]) H. Rheinboldt, Ann. d. organ. Chem. 444, 117 (1925).
[36]) P. Dominik, D. P. 440334 (1925).
[37]) Briner u. Pylkoff, Z. B. 1913, 1, 995.
[38]) Trautz u. Gerwich, Z. anorg. Chem. 134, 409 (1924).
[39]) Stähler, Anorg. Arbeitsmethoden IV 76.
[40]) Fenaroli, D. P. 283956 (1913).
[41]) Schumacher, Dissert. Marburg (1929).
[42]) Gall u. Mengdel, Ber. 60, 87 (1927).

vorteilhaft, das Nitrosylchlorid in Ampullen oder als Anlagerungsprodukt an Sublimat in dem beschriebenen Gefäß aufzubewahren, da das Gas das Hahnfett der Bombe angreift und eine hohe Tension besitzt.

Maßanalytische Bestimmung des Nitrosylchlorids.

Zum Studium der Anlagerung des Nitrosylchlorids an Fettsäuren und Fette war es nötig, mit Hilfe einer maßanalytischen Methode den quantitativen Ablauf der Reaktion zu ermitteln. Da aber die titrimetrische Bestimmung des Nitrosylchlorids allein noch nicht bekannt ist, mußte zunächst diese Aufgabe gelöst werden. Dann konnte man daran gehen, haltbare und für die Fettanalyse geeignete Lösungen des Nitrosylchlorids zu suchen. Bei der großen Neigung des letzteren zur Hydrolyse kamen nur wasserfreie Lösungsmittel in Frage.

Die Hydrolyse des Nitrosylchlorids ergibt salpetrige Säure und Salzsäure nach der Reaktionsgleichung:

$$NOCl + H_2O = HNO_2 + HCl.$$

Diese Tatsache eröffnet zwei Wege, den Gehalt von Nitrosylchlorid in einer Lösung zu bestimmen: Man zersetzt das Nitrosylchlorid durch Wasser und bestimmt entweder die salpetrige Säure oder die Salzsäure.

I. Versuche zur Bestimmung der bei Hydrolyse von Nitrosylchlorid gebildeten salpetrigen Säure.

Lösungen von Nitrosylchlorid in Eisessig, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Äther, Chloroform und verschiedene Gemische derselben wurden durch Zugabe von Wasser hydrolysiert, worauf man die Menge der salpetrigen Säure nach den bekannten Methoden (vgl. H. Beckurts: „Die Methoden der Maßanalyse“ [43]) und I. M. Kolthoff: „Die Maßanalyse“ [44])) ermittelte. Nach L. W. Winkler [45]) reagiert salpetrige Säure mit Kaliumjodid unter Bildung von Stickoxyd und freiem Jod:

$$2\,HNO_2 + 2\,HI = 2\,NO + 2\,H_2O + I_2.$$

Dieses wird in üblicher Weise mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

[43]) H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse (Verlag Friedr. Viehweg u. Sohn) 1. Aufl. 438 (1931).

[44]) I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse (Verlag Julius Springer) 1. Aufl. 291 (1928).

[45]) L. W. Winkler, Chem. Ztg. 23, 455 (1899); auch Lyler, Pharm. Zentralhalle 46, 181 (1905).

Da das Stickoxyd ein Sauerstoffübertrager ist, muß man die Luft vor und während der Titration entfernen. Dieses läßt sich z. B. durch Zusatz von Kaliumbikarbonat zu der sauren Lösung erreichen. Die entstehende Kohlensäure vertreibt die Luft und das Stickoxyd. Man kann auch so verfahren, daß man durch ein Einleitungsrohr Kohlensäure aus einer Bombe durch die Flüssigkeit schickt.

Übergießt man die Lösung von Nitrosylchlorid in einem organischen Lösungsmittel mit Wasser, so entweichen die beiden vorgenannten Säuren zum Teil in Form eines weißen Nebels. Die Analyse wird infolgedessen ungenau. Um diese Nebelbildung zu vermeiden, gibt man vorteilhaft das Wasser langsam unter die Oberfläche der Flüssigkeit, schließt den Kolben mit einem eingeschliffenen Glasstopfen ab und schüttelt die Lösung kräftig durch. Nun wird der Stopfen mit Wasser abgespült und auch die an den Seiten haftende Flüssigkeit abgespritzt. Trotz zahlreicher Versuche ergab aber die jodometrische Bestimmung der salpetrigen Säure in der Hydrolysenflüssigkeit keine befriedigenden Werte. Ob der Einfluß der organischen Lösungsmittel oder die verhältnismäßig hohe Konzentration der salpetrigen Säure daran schuld sind, bleibe dahingestellt. Als Beispiel sei folgender Versuch genauer beschrieben:

25 ccm der Nitrosylchloridlösung in den oben genannten Lösungsmitteln, ca. $^1/_{10}$ normal, wurden in einem Jodzahlkolben mit 15 ccm Wasser hydrolysiert, geschüttelt und mit ca. 70 ccm Wasser verdünnt. Hierzu gab man 20 ccm 10%iger Salzsäure und etwa 1 g Kaliumbikarbonat langsam hinzu, darauf eine Messerspitze Kaliumjodod und nochmals 1 g Kaliumbikarbonat. Das ausgeschiedene Jod titrierte man mit einer $^1/_{10}$ normalen Thiosulfatlösung zurück. Die erhaltenen Werte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

Bestimmung der salpetrigen Säure nach Winkler.

Lfde. Nr.	Lösung angewandt	n/10 Thiosulfat verbraucht	n d. NOCL-Lösung	Fehler
	ccm	ccm		%
1	15,00	17,56	0,1170	
2	15,00	17,93	0,1198	2,4
3	20,00	22,65	0,1132	3,2
4	20,00	22,72	0,1136	2,9
5	25,00	27,10	0,1082	7,5
6	25,00	27.22	0,1090	6,8
7	30,00	33,10	0,1102	5,8
8	30,00	34,56	0,1150	1,7
9	50,00	52,70	0,1053	10,0
10	50,00	53,32	0,1066	8,9

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

Auch Versuche, bei denen die Luft durch einen Kohlendioxydstrom ferngehalten wurde, verliefen negativ. Schließlich wurde versucht, die bei Abwesenheit von Luft hydrolysierte Lösung zunächst alkalisch zu machen und dann erst nach Zugabe von Kaliumjodid anzusäuern. Zu diesem Zweck pipettierte man die Nitrosylchloridlösung in ein mit Kohlendioxyd gefülltes bürettenähnliches Gefäß, gab 15 ccm Wasser hinzu und schüttelte das nunmehr verschlossene Gefäß tüchtig um. Hierzu wurde so viel Natronlauge hinzugegeben, daß die Lösung alkalisch war, und ein langsamer Kohlensäurestrom durchgeleitet, worauf man festes Jodkali und dann Schwefelsäure zugab und den Gasstrom nach einer Viertelstunde abstellte. Die Thiosulfatlösung wurde unter der Flüssigkeitsoberfläche aus der verlängerten Spitze der Thiosulfatbürette hinzugegeben. Man konnte aber auch hier keine innerhalb der Fehlergrenze liegenden Werte erzielen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Bestimmung der salpetrigen Säure nach Winkler.

Lfde. Nr.	Lösung angewandt	n/10 Thiosulfat verbraucht	n d. NOCL-Lösung	Fehler
	ccm	ccm		%
1	15,00	18,20	0,1215	
2	15,00	18,35	0,1223	0,7
3	20,00	24,15	0,1207	0,7
4	20,00	24,18	0,1209	0,5
5	25,00	25,40	0,1016	9,0
6	25,00	30,40	0,1215	0,0
7	30,00	35,25	0,1175	3,6
8	30,00	35,25	0,1175	3,6
9	35,00	39,42	0,1128	7,2
10	35,00	39,75	0,1135	6,6

Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.

Nach I. M. Kolthoff[46]) wird angesäuerte Nitritlösung mit Kaliumpermanganat quantitativ zu Salpetersäure oxydiert:

$$5\,HNO_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,HNO_3 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O.$$

Die direkte Titration der Nitrosylchloridlösung mit Permanganat ist unvorteilhaft, weil sich die salpetrige Säure während der Bestimmung zum Teil zersetzt und durch Luftoxydation Salpetersäure bildet. Daher versetzten Pean de Saint Gilles[47]) und Kubel[48]) die

[46]) Ebenda.
[47]) Pean de Saint Gilles, Cpt. Rend. 46, 624 (1858).
[48]) Kubel, Journ. f. prakt. Chem. 4, 629 (1891).

entweder neutral oder alkalisch gemachte Chlorwasserstofflösung mit einem Überschuß von Kaliumpermanganat und titrieren diesen Überschuß jodometrisch. Die Vorschrift von I. M. Kolthoff[49]) lautet: „Zu 25 ccm $^1/_{10}$ normal $KMnO_4$ gibt man in einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stöpsel 10 ccm etwa 0,05 molare Nitritlösung und rund 5 ccm 4 normal H_2SO_4. Man verschließt den Kolben, schwenkt besonders im Anfang oft um und titriert nach 15 minutigem Stehen den Permanganatüberschuß nach Zusatz von KI jodometrisch zurück." Diese Methode wurde genau befolgt, nur daß die Nitrosylchloridlösung direkt zugegeben wurde, und ergab zufriedenstellende Resultate (siehe folgende Tabelle).

Bestimmung der salpetrigen Säure nach Kolthoff.

Lfde. Nr.	Lös.-Mittel Eisessig	n/10 $KMnO_4$	n/10 Thiosulfat	n der Lösung	Fehler
	ccm	ccm	ccm		%
1	10,00	25,00	13,77	0,1123	
2	10,00	25,00	13,75	0,1125	0,18
3	15,00	25,00	8,14	0,1124	0,09
4	15,00	25,00	8,10	0,1127	0,27
5	20,00	25,00	2,61	0,1118	0,45
6	20,00	25,00	2,54	0,1123	0,00
7	25,00	50,00	21,88	0,1125	0,18
8	25,00	50,00	21,80	0,1128	0,45
9	30,00	50,00	16,31	0,1121	0,18
10	30,00	50,00	16,20	0,1126	0,27
	Lös.-Mittel CCl_4				
11	10,00	25,00	15,35	0,0965	
12	10,00	25,00	15,36	0,0966	0,10
13	15,00	25,00	10,58	0,0963	0,21
14	15,00	25,00	10,50	0,0965	0,00
15	20,00	25,00	5,68	0,0966	0,10
16	20,00	25,00	5,68	0,0966	0,10
17	25,00	50,00	25,84	0,0966	0,10
18	25,00	50,00	25,84	0,0966	0,10
19	30,00	50,00	21,01	0,0965	0,00
20	30,00	50,00	21,10	0,0963	0,21

Nun ist es aber bekannt, daß organische Stoffe leicht von Permanganatlösungen zersetzt werden und es stand zu befürchten, daß die zu titrierenden Fette oder die entstandenen Nitrosochloride angegriffen wurden. Wie sich später herausstellte, ist dies tatsächlich der Fall. Unpraktisch ist es, nach Lunge so zu verfahren,

[49]) I. M. Kolthoff l. c.

daß man die Permanganatlösung mit der Nitritlösung aus einer Bürette titriert. Außerdem entstehen bei dieser Methode Fehler von ungefähr 2%. Man kann also sagen, daß die Kolthoffsche Methode gute Werte ergibt zur Bestimmung des NO-Restes von Nitrosylchlorid, jedoch die Verwendung für die Untersuchung der Nitrosylchloridanlagerung und andere Reaktionen in der organischen Chemie meist nicht ratsam ist.

II. Versuche zur Bestimmung der bei Hydrolyse von Nitrosylchlorid gebildeten Salzsäure.

Die bekanntesten Methoden der maßanalytischen Bestimmung von Chlorionen sind wohl die von Volhard[50]) und Mohr[51]), welche sich des Ferriammonalauns bzw. des Kaliumchromats als Indicatoren bedienen. In jüngster Zeit ist man dazu übergegangen, organische Indicatoren zu verwenden. Es waren hier besonders K. Fajans und H. Wolff[52]), die diese Methode in die Praxis eingeführt haben. Als Indicatoren verwenden sie Fluorescein und Eosin, Kolthoff[53]) hat auch im Tropäolin 00, Methanilgelb und Bromphenolblau brauchbare Adsorptionsindicatoren gefunden.

Die drei Methoden von Mohr, Volhard und Fajans wurden zur Untersuchung des hydrolysierten Nitrosylchlorids angewandt.

a) Nach Mohr.

Die Mohrsche Methode ergab gute Resultate. Sie wurde so angewandt, daß man die hydrolysierte Nitrosylchloridlösung mit 2 ccm 5%iger Kaliumchromatlösung versetzte und direkt mit Silbernitrat titrierte. Die Chlor-Ion enthaltende Flüssigkeit muß aber schwach alkalisch oder neutral sein. Wenn man daher Eisessig als Lösungsmittel angewandt hat, muß man die hydrolysierte Lösung vorher mit Natronlauge neutralisieren. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit wird aber dadurch so groß, daß der Endpunkt nicht genügend scharf ist.

b) Nach Volhard.

Das Nitrosylchlorid wurde wie bei den obigen Versuchen hydrolysiert. Zu dieser wäßrigen Lösung, die als zweite Phase Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Äther oder Benzol hatte, wenn diese als Lösungsmittel oder in dem Nitrosylchloridlösungsmittel vorhanden waren, wurden 10 ccm 19%iger Salpetersäure und 5 ccm

[50]) Volhard, Journ. f. prakt. Chem. 117, 217 (1894).
[51]) F. R. Mohr, Liebigs Ann. d. Chem. 97, 335 (1856).
[52]) K. Fajans u. H. Wolff, Zeitschr. f. anorg. Chem. 137, 221 (1924).
[53]) I. M. Kolthoff, Zeitschr. f. analyt. Chem. 71, 235 (1927).

Ferriammoniumnitrat und ein Überschuß an n/10 Silbernitratlösung hinzugegeben. Vor der Titration mit Ammoniumrhodanid wurde das Ganze tüchtig geschüttelt. Der Endpunkt der Reaktion war bei dieser Methode gut zu erkennen, und zwar deutlicher bei Anwendung von Ferriammoniumnitrat statt Ferriammoniumsulfat. Daher wurde ersteres durchweg angewandt. Verschiedene Autoren haben die Genauigkeit dieser Methode bemängelt, da man bei Bestimmung von verdünnten Chloridlösungen sogar Fehler von 5% erhalten kann. Die Ursache ist in einer Reaktion des Rhodanids mit Silberchlorid zu suchen. Daher schlagen Rosanoff und Hill[54]) vor, das ausgeflockte Silberchlorid durch Filtration zu entfernen und den Silberüberschuß im Filtrat zu bestimmen. Rotmund und Drucker[55]) dagegen ziehen es vor, eine zweite Phase mit Äther, Isobutyl- oder Amylalkohol der wäßrigen Lösung zuzugeben, damit das Silberchlorid sich zusammenballt und dadurch der Einwirkung des Rhodanids entzogen wird, welche nach Volhard[56]) sowieso sehr langsam verläuft. Da man aber bei den vorliegenden Versuchen von Anfang an schon die zweite Phase des organischen Lösungsmittels hat, so erscheint die Methode gut geeignet.

c) Nach Fajans.

Fajans und Wolff[57]) verwenden eine 0,5%ige Lösung von Eosinnatrium in Wasser als Indicator. Das Eosinnatrium wird nach Gattermann[58]) auf folgende Weise hergestellt: „6 g Eosin werden mit 1 g entwässerter Soda verrieben, in einem nicht zu kleinen weithalsigen Erlenmeyerkolben mit wenig Alkohol durchfeuchtet und nach Zusatz von 5 ccm Wasser so lange im Wasserbad erwärmt, bis die Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hat. Zu der so erhaltenen wäßrigen Lösung von Eosinnatrium fügt man dann 20 g Alkohol, erhitzt zum Sieden und filtriert die heiße Lösung. Beim Erkalten scheiden sich, manchmal erst nach längerem Stehen, prächtige, braunrote Nadeln mit metallischem Glanz ab, die nach dem Absaugen mit Alkohol gewaschen werden." Die schon beschriebene hydrolysierte Lösung wird mit 6 Tropfen der Lösung des Indicators versetzt und direkt mit Silbernitrat titriert. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt flockt das Silberchlorid aus. Nun titriert man tropfenweise weiter und schwenkt den

---

[54]) Rosanoff u. Hill, Journ. of the Am.chem. soc. 29, 269 (1907).
[55]) Rotmund u. Drucker, Zeitschr. f. anorg. allg. Chem. 63, 330 (1909).
[56]) Volhard, Liebigs Ann. d. Chem. 190, 24 (1878).
[57]) Fajans u. Wolff ebenda.
[58]) Gattermann, Die Praxis d. organ. Chemikers (Verl. Walter de Gruyter u. Co., Berlin 21. Aufl.) 1928 S. 310.

Kolben nach Zugabe eines jeden Tropfens. Der Endpunkt wird dadurch gekennzeichnet, daß sich der Niederschlag plötzlich stark rot färbt. Die Farbänderung kann aber auch von rosa oder orange nach purpurrot verlaufen, besonders wenn eine Phase aus den vorher genannten organischen Lösungsmitteln vorhanden ist. Obgleich Fajans und Wolff diesen Indicator gegenüber Fluorescein ver-

Bestimmung des Chlorwertes von NOCl-Lösungen.

A. NOCl in Eisessig.

Lfde. Nr.	ccm-Lösung	ccm (0,1 n) $AgNO_3$	ccm (0,1 n) NH_4SCN	n der Lösung	Indicator
1	15,00	18,80	—	0,1254	Eosin-Na
	15,00	18,80	—	0,1254	
2	15,00	34,65	—	0,2312	do.
	15,00	34,63	—	0,2310	
3	20,00	26,03	—	0,1301	do.
	20,00	26,00	—	0,1300	
4	20,00	43,92	—	0,2197	do.
	20,00	43,90	—	0,2196	
5	10,00	14,74	—	0,1474	do.
	10,00	14,77	—	0,1477	
6	20,00	29,50	—	0,1475	do.
	20,00	29,50	—	0,1475	
7	25,00	36,90	—	0,1475	do.
	25,00	36,92	—	0,1475	
8	30,00	44,30	—	0,1475	do.
	30,00	44,30	—	0,1475	
9	50,00	73,75	—	0,1475	do.
	50,00	73,76	—	0,1475	
10	100,00	147,49	—	0,1475	do.
	100,00	147,43	—	0,1475	
11	15,00	25,00	6,20	0,1251	$FeNH_4(NO_3)_4$
	15,00	25,00	6,19	0,1254	
12	15,00	50,00	15,39	0,2312	do.
	15,00	50,00	15,36	0,2313	
13	20,00	30,00	4,00	0,1300	do.
	20,00	30,00	4,00	0,1300	
14	20,00	50,00	6,05	0,2197	do.
	20,00	50,00	6,02	0,2198	
15	10,00	25,00	10,26	0,1474	do.
	10,00	25,00	10,27	0,1473	
16	20,00	50,00	20,50	0,1475	do.
	20,00	50.00	20,50	0,1475	
17	25,00	50,00	13,17	0,1474	do.
	25,00	50,00	13,09	0,1476	
18	30,00	50,00	5,75	0,1475	do.
	30,00	50,00	5,85	0,1472	
19	50,00	100,00	26,25	0,1475	do.
	50,00	100,00	26,25	0,1475	
20	100,00	150,00	2,14	0,1476	do.
	100,00	150,00	2,68	0,1473	

werfen, weil der Umschlag nicht so scharf sein soll, behaupten Kolthoff und van Berk[1]), daß sie mit einer Genauigkeit von 0,1% titrieren konnten, wenn man vorher die Lösung mit Essigsäure angesäuert hat. Von mir wurde aber in den meisten Fällen Eisessig als Lösungsmittel des Nitrosylchlorids angewandt. Die nachfolgenden Tabellen geben einige der erhaltenen Werte wieder.

Bestimmung des Chlorwertes von NOCl-Lösungen.

B. NOCl in Essigester.

Lfde. Nr.	ccm-Lösung	ccm (0,1 n) $AgNO_3$	ccm (0,1 n) NH_4SCN	n der Lösung	Indicator
1	15,00	16,58	—	0,1103	Eosin-Na
	15,00	16,55	—	0,1102	
2	15,00	30,80	—	0,2051	do.
	15,00	30,72	—	0,2049	
3	20,00	24,91	—	0,1246	do.
	20,00	24,92	—	0,1246	
4	20,00	44,45	—	0,2221	do.
	20,00	44,45	—	0,2221	
5	10,00	11,02	—	0,1102	do.
	10,00	11,02	—	0,1102	
6	20,00	22,04	—	0,1102	do.
	20,00	22,10	—	0,1104	
7	25,00	27,80	—	0,1102	do.
	25,00	27,80	—	0,1102	
8	30,00	33,10	—	0,1103	do.
	30,00	33,09	—	0,1102	
9	50,00	55,08	—	0,1102	do.
	50,00	55,05	—	0,1101	
10	100,00	110,21	—	0,1102	do.
	100,00	110,16	—	0,1102	
11	15,00	25,00	18,48	0,1102	$FeNH_4(NO_3)_4$
	15,00	25,00	18,48	0,1102	
12	15,00	50,00	19,28	0,2050	do.
	15,00	50,00	19,30	0,2049	
13	20,00	30,00	5,09	0,1246	do.
	20,00	30,00	5,10	0,1245	
14	20,00	50,00	5,50	0,2221	do.
	20,00	50,00	5,50	0,2221	
15	10,00	25,00	13,98	0,1102	do.
	10,00	25,00	13,98	0,1102	
16	20,00	50,00	27,96	0,1102	do.
	20,00	50,00	27,96	0,1102	
17	25,00	50,00	22,40	0,1102	do.
	25,00	50,00	22,40	0,1102	
18	30,00	50,00	16,96	0,1103	do.
	30,00	50,00	16,94	0,1102	
19	50,00	100,00	44,85	0,1102	do.
	50,00	100,00	44,85	0,1102	
20	100,00	150,00	39,87	0,1101	do.
	100,00	150,00	39,95	0,1100	

Bestimmung des Chlorwertes von NOCl-Lösungen.

C. NOCl in Tetrachlorkohlenstoff.

Lfde. Nr.	ccm Lösung angewandt	ccm (0,1 n) $AgNO_3$	ccm (0,1 n) NH_4SCN	n der Lösung	Indicator
1	15,00	14,62	—	0,0975	Eosin-Na
2	15,00	14,65	—	0,0977	do.
3	20,00	19,50	—	0,0975	do.
4	20,00	19,50	—	0,0975	do.
5	25,00	24,41	—	0,0977	do.
6	25,00	24,40	—	0,0975	do.
7	30,00	29,29	—	0,0976	do.
8	15,00	25,00	10,40	0,0974	$FeNH_4(NO_3)_4$
9	15,00	25,00	10,38	0,0975	do.
10	20,00	25,00	5,51	0,0974	do.
11	20,00	25,00	5,51	0,0974	do.
12	25,00	35,00	10,65	0,0974	do.
13	25,00	35,00	10,65	0,0974	do.
14	30,00	35,00	5,78	0,0975	do.
15	15,00	14,60	—	0,0974	K_2CrO_4
16	15,00	14,60	—	0,0974	do.
17	20,00	19,48	—	0,0974	do.
18	20,00	19,50	—	0,0974	do.
19	25,00	24,32	—	0,0974	do.
20	25,00	24,35	—	0,0974	do.
21	30,00	29,20	—	0,0974	do.

Bestimmung des Chlorwertes von NOCl-Lösungen.

D. NOCl in Chloroform, Benzol und Äther.

Lfde. Nr.	ccm Lösung angewandt	ccm (0,1 n) $AgNO_3$	ccm (0,1 n) NH_4SCN	n der Lösung	Indicator
1	15,00	25,00	7,55	0,1163	$FeNH_4(NO_3)_4$
2	15,00	25,00	7,58	0,1161	do.
3	25,00	35,00	5,95	0,1161	do.
4	25,00	35,00	5,93	0,1162	do.
5	30,00	34,85	—	0,1161	Eosin-Na
6	15,00	25,00	10,38	0,0976	$FeNH_4(NO_3)_4$
7	15,00	25,00	10,35	0,0977	do.
8	25,00	35,00	10,60	0,0976	do.
9	25,00	35,00	10,59	0,0977	do.
10	30,00	35,00	5,27	0,0976	do.
11	15,00	11,30	—	0,0753	Eosin-Na
12	15,00	11,30	—	0,0753	do.
13	25,00	18,81	—	0,0751	do.
14	25,00	18,78	—	0,0753	do.
15	30,00	22,60	—	0,0753	do.

Lösungsmittel: Chloroform (1—5)
Benzol (6—10)
Äther (11—15).

Bestimmung des Chlorwertes von NOCl-Lösungen.

E. NOCl in Eisessig plus 20% Tetrachlorkohlenstoff.

Lfde. Nr.	ccm Lösung angewandt	ccm (0,1 n) $AgNO_3$	ccm (0,1 n) NH_4SCN	n der Lösung	Indicator
1	15,00	35,00	12,15	0,1522	$FeNH_4(NO_3)_4$
2	15,00	35,00	12,19	0,1521	do.
3	25,00	50,00	11,90	0,1522	do.
4	25,00	50,00	11,90	0,1522	do.
5	15,00	24,81	—	0,1521	Eosin-Na
6	15,00	24,81	—	0,1521	do.
7	25,00	38,10	—	0,1522	do.
8	25,00	38,05	—	0,1521	do.
9	30,00	45,60	—	0,1521	do.
10	30,00	45,63	-	0,1521	do.

Die Nitrosylzahl.

Um die Anlagerungsfähigkeit von Nitrosylchlorid an ungesättigte Doppelbindungen mit der Anlagerung von Jod, Jodmonobromid, Chlorjod oder Brom vergleichen zu können, soll eine neue Kennzahl geschaffen werden, die Nitrosylzahl (NO-Z.). Analog der Definition der Jodzahl soll sie angeben, wieviel Nitrosylchlorid, berechnet in Prozenten Jod, eine Substanz anzulagern vermag. Wenn e die Einwaage ist, (a—b) die verbrauchte Menge $^1/_{10}$ normale Thiosulfatlösung, so wird die Jodzahl nach folgender Formel berechnet: $JZ. = \frac{1{,}269\,(a\text{-}b)}{e}$. Die Nitrosylzahl muß dagegen gleich $\frac{2{,}538\,(a—b)}{e}$ sein, weil für die Addition nur ein Chloratom in Frage kommt und die NO-Gruppe bei der argentometrischen Bestimmung keine Rolle spielt. Bei der bromometrischen Jodzahl entspricht dagegen die verbrauchte Menge Thiosulfat zwei Atomen Brom, die an beiden Kohlenstoffatomen der Doppelbindung angelagert sind.

A. Versuche zur Bestimmung des Leinöls.

Wie eingangs erwähnt, soll die Nitrosylzahl in erster Linie auf dem Gebiet der Fette zur Anwendung kommen. Daher erschien es aus praktischen Gründen ratsam, die ersten Versuche an einem Fett auszuführen, und zwar an solchem, das die Möglichkeit einer partiellen Addition bot. Dazu geeignet ist das Leinöl, das drei ungesättigte Säuren enthält (Ölsäure, Linolsäure und Linolen-

säure) und dessen quantitative Analyse für die Praxis von großer Wichtigkeit ist. Neben Soyaöl ist Leinöl das wichtigste Pflanzenöl. Es wird in der Firnis- und Lackindustrie, zur Herstellung von Schmierseifen, in der Fetthärtung, als Ausgangsmaterial für die Linoleumfabrikation und öfters auch als Speiseöl angewandt. Die Weltproduktion betrug im Jahre 1923 $2{,}74 \cdot 10^6$ Tonnen. Ölsäure, Linolsäure, auch Linolensäure können je nach den klimatischen Verhältnissen des Leinanbaues in den verschiedensten Mengenverhältnissen vorkommen.

Zu den ersten Versuchen verwandte ich eine Nitrosylchloridlösung in Eisessig, der über Permanganat destilliert worden war, und fügte 25 ccm dieser ca. $^1/_{10}$ normalen Lösung etwa 0,12 g Leinöl hinzu. Die Mengenverhältnisse entsprachen ungefähr den Vorschriften der Jodzahlbestimmung nach Kaufmann. Diese Lösung ließ ich zwei Stunden stehen, gab dann 25 ccm Wasser unter die Oberfläche, schüttelte gut durch und titrierte mit Silbernitrat, nachdem Glasstopfen und Gefäßwände gut abgespült worden waren. Bei einer Jodzahl von 185 erhielt ich Nitrosylzahlen von 184, 110, 95 und andere noch abweichendere Resultate. Die Methode war also nicht einwandfrei und die Auffindung der verschiedenen Fehlerquellen war erforderlich. Als wichtigste Quelle erschien die Flüchtigkeit des Nitrosylchlorids. Es konnte entweichen:

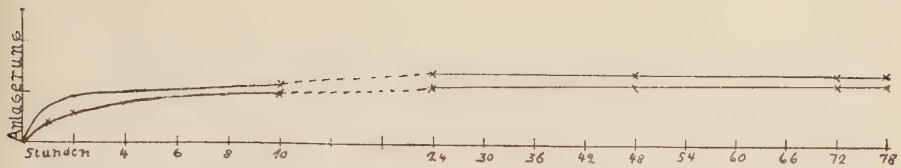
a) beim Einpipettieren,
b) beim 2 stündigen Stehen,
c) beim Öffnen des Kolbens,
d) bei der Zugabe des Wassers.

Da bekanntlich die Dampftension einer Lösung mit der Temperatur steigt, konnte man voraussehen, daß eine Verbesserung der Methode möglich war, wenn man bei tieferer Temperatur arbeitete. Um also ein Entweichen des Nitrosylchlorids beim Einpipettieren zu vermeiden, ließ ich Lösung, Pipette und Jodzahlkolben die Temperatur des Eisschrankes annehmen. Aber durch diese Maßnahme trat keine merkliche Verbesserung ein. Daher wurden die Kolben während der ganzen Reaktionsdauer im Eisschrank gelassen. Diese Vorsichtsmaßregel zeigte sofort eine wesentliche Änderung der Versuchsergebnisse. Ich erhielt Werte, die darauf hindeuteten, daß die Addition an allen ungesättigten Bindungen vor sich ging: Nitrosylzahlen von 182, 175, 170, 168, 160, aber auch verschiedene unter 100. Die Vorsicht, gekühltes Wasser für die Hydrolyse zu verwenden, erwieß sich als überflüssig. Ich hatte aber öfters bemerkt, daß die Luftschicht über der Reaktionsflüssigkeit

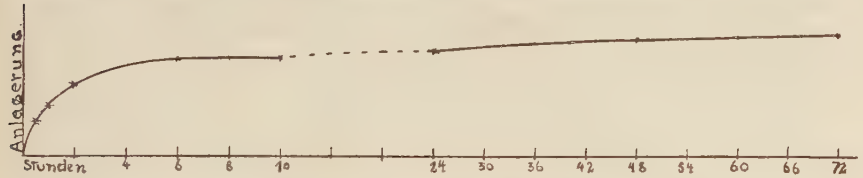
in den Jodzahlkolben eine braune Färbung annahm, nachdem die Nitrosylchloridslösung einige Zeit gestanden hatte. In der Annahme, daß die braunen Dämpfe zum Teil aus Nitrosylchlorid bestanden, kühlte ich die Kolben mit Kochsalz-Eis-Mischung unter -5^0 ab. Nun erhielt ich wohl meistens Nitrosylzahlen von 183 bis 184, aber auch teilweise nur die Hälfte dieses Wertes. Daß nicht irgendwelche Einwirkungen der Doppelbindungen an diesen überaus großen Zahlenunterschieden schuld waren, ergab sich daraus, daß auch die Blindproben unter sich nicht stimmten. Ich versuchte nun die Chlorbestimmungsmethode nach Volhard. Diejenige nach Mohr erschien in Anbetracht der Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel nicht zweckmäßig. Die Versuche zeigten, daß bei der Benutzung von Eosinnatrium als Indicator der Farbenumschlag weniger scharf vor sich ging wie bei reinen, nicht fetthaltigen Lösungen. Sollte dieser Farbenwechsel also der Grund sein, daß unbefriedigende Werte erzielt wurden, so konnte die Anwendung von Ferriammoniumnitrat als Indicator nach der Volhardschen Methode erfolgversprechend sein. Ich titrierte daher in der bereits beschriebenen Weise unter Berücksichtigung der erwähnten Vorsichtsmaßregeln den Überschuß von Silbernitrat mit Ammoniumrhodanid zurück. Aber auch hier entsprachen die erhaltenen Nitrosylzahlen nicht der Erwartung. Nunmehr griff ich auf die argentometrische Methode nach Fajans zurück und führte eine Reihe von Titrationen von Blindproben aus, die verschiedene Zeiten gestanden hatten. Die Fehler waren jedoch nicht geringer als die der vorher beschriebenen Versuche. Sie konnten, da Chlorbestimmungen in den verschiedensten Lösungsmitteln gute Ergebnisse zeigten, darin begründet sein, daß das Nitrosylchlorid beim Stehen teilweise entwich. Unter Dichtung der geschliffenen Glasstopfen der Jodzahlkolben mit Collodium und Paraffinwachs wurden daher die Versuche mit Leinöl wiederholt und ergaben nachstehende Werte:

173, 172, 171, 171, 170,
168, 168, 165, 160, 147.

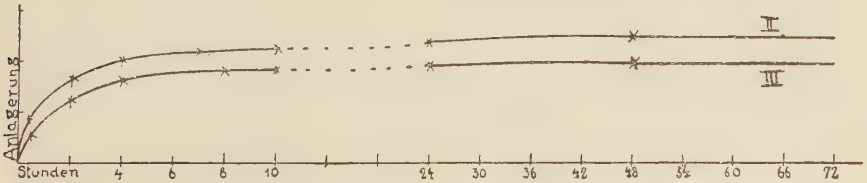
Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, sind die Nitrosylzahlen durchweg zu niedrig. Um festzustellen, ob die Reaktionsdauer zu gering war, wurden 25 ccm Eisessiglösung mit 5 g Leinöl gelöst. Nach bestimmten Zeiten pipetierte man 10 ccm dieses Reaktionsgemisches in einen Jodzahlkolben, bestimmte in der beschriebenen Weise die Salzsäure nach Fajans, woraus sich folgende Kurven des Reaktionsverlaufs ergaben:



Die Anlagerungsgeschwindigkeit ist also erst zwischen der 48. und 72. Stunde gleich Null. Dieser Versuch entsprach in bezug auf die Konzentration des gelösten Öls nicht den Verhältnissen der Jodzahl-(NOCl)bestimmungen. Nachstehende Kurve zeigt aber, daß kein wesentlicher Unterschied besteht, wenn man geringere Mengen Leinöl (2 g pro 250 ccm Lösung) verwendet:



Die Anlagerungsgeschwindigkeit ist etwas größer, die Sättigung bleibt aber trotzdem zwischen der 48. und 72. Stunde. Diese Zeit ist für praktische Verhältnisse zu lang. Um sie abzukürzen, steigerte man die Konzentration des Nitrosylchlorids auf $^1/_5$ Normalität (siehe Kurve II und III).



Das Ende der Anlagerung ist hier in 24 bis 48 Stunden erreicht. In der Hoffnung, nun die richtigen Versuchsbedingungen herausgefunden zu haben, untersuchte ich bei Anwendung genügend langer Reaktionsdauer zahlreiche Leinölproben. Die Ergebnisse waren aber nicht genau genug, die Streuung der Werte lag außerhalb annehmbarer Fehlergrenzen. Derartige Erfahrungen macht man bei der Jodzahl-Bestimmung dann, wenn die Halogenanlagerung bei mehrfach ungesättigten Säuren nicht quantitativ verläuft, die Absättigung aber bei Zwischenwerten stehen bleibt (z. B. bei Holzöl). Demgemäß schaltete ich zunächst Versuche mit einem Öl ein, das frei ist von Linolensäure, und zwar mit Olivenöl.

B. Versuche zur Bestimmung des Olivenöls.

Olivenöl ist im Gegensatz zu Leinöl für vorliegende Zwecke in Eisessig nicht genügend löslich. Um die Versuche den früheren anpassen zu können, war ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel erwünscht. Man löste daher 10% Essigester in Eisessig und gab Nitrosylchlorid bis zur $^1/_{10}$ Normalität hinzu. 25 ccm dieser Lösung pipettierte man in gekühlte Jodzahlkolben, ließ sie in Kältemischung stehen und öffnete sie bei etwa -5^0. Bei der Titration mit Silbernitrat war die Farbänderung im Vergleich zu reiner Eisessiglösung verschieden. Der Umschlag kam plötzlicher und mit einer anderen Farbtönung. Es gehörte einige Erfahrung dazu, den Endpunkt der Reaktion zu erkennen. Bei einer theoretischen Jodzahl des Olivenöls von 87 erhielt ich Nitrosylzahlen von 83, 82, 80, 75 und 60. Die Ergebnisse glichen also den bei der Untersuchung des Leinöls erzielten Resultaten. Damit wurde die Annahme einer partiellen Anlagerung des Nitrosylchlorids an mehrfach ungesättigte Fettsäuren unwahrscheinlich. Um zu entscheiden, ob andere Ölbestandteile (Glycerid-Rest, Unverseifbares) eine Rolle spielten, wandte ich mich nunmehr der Untersuchung reiner Fettsäuren zu.

Zum Studium der quantitativen Anlagerung des Nitrosylchlorids an Fettsäuren wurde als erstes Erucasäure vorgenommen. Die Jodzahl des von der Firma Fränkel und Landau, Berlin, als rein bezogenen Präparates betrug nach Kaufmann 73,5. Abgewogene Mengen Erucasäure wurden mit 25 ccm einer frisch hergestellten Nitrosylchloridlösung in Eisessig, der 10% Essigester enthielt, zusammengebracht und, den erwähnten Vorschriften folgend, 72 Stunden sich selbst überlassen:

Lfde. Nr.	e Einwaage	(a − b) ccm n/10 $AgNO_3$	Nitrosylzahl
1	0,1017	5,94	148
2	0,1018	5,95	148
3	0,1212	7,15	149,3
4	0,1218	7,13	148,4
5	0.1225	7,20	149
6	0,1225	7,17	148,3

Diese Ergebnisse sind zunächst überraschend. Eine Nitrosylzahl von etwa 148 würde darauf hindeuten, daß 2 Moleküle Nitrosylchlorid pro Molekül Fettsäure reagieren. Zwei Möglichkeiten sind vorhanden, die Reaktion des zweiten Moleküls Nitrochlorid zu erklären.

1. Es kann die Carboxylgruppe angegriffen werden, und zwar im Sinne folgender Gleichungen:

$$\text{a)}\quad R\cdot\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + NOCl = R\cdot\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot O\cdot NO + HCl$$

$$\text{b)}\quad R\cdot\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot OH + NOCl = R\cdot\overset{\overset{O}{\|}}{C}\cdot Cl + HNO_2.$$

Da bei der Reaktion a) Salzsäure abgespalten wird, würde sie für die Ausrechnung der Nitrosylzahl ohne Bedeutung sein, denn es ist gleichgültig, ob die bei der Rücktitration erfaßte Salzsäure durch Hydrolyse des Nitrosylchlorids oder durch die in Frage stehende Reaktion der Carboxylgruppe gebildet wird. Verläuft dagegen die Reaktion gemäß b), so würde sich bei der Analyse tatsächlich zeigen, daß ein zweites Molekül Nitrosylchlorid verbraucht worden ist.

2. Es kann die Methylgruppe mit Nitrosylchlorid reagieren, analog der Bildung von Chlor-isonitroso-ketonen aus Methyl-ketonen nach Rheinboldt[59]) im Sinne folgender Gleichungen:

$$R\cdot CO\cdot CH_3 + NOCl = R\cdot CO\cdot CH:N\cdot OH + HCl$$
$$R\cdot CO\cdot CH:NOH + 2\,NOCl = R\cdot CO\cdot CCl:NOH + 2\,NO + HCl$$
$$R\cdot CO\cdot CH_3 + 3\,NOCl = R\cdot CO\cdot CCl:NOH + 2\,NO + 2\,HCl.$$

Bei deser Reakton werden für 3 Moleküle Nitrosylchlorid 2 Moleküle Salzsäure abgespalten[60]). Die Analyse würde, wenn diese Reaktion allein in Frage käme, den Nachweis erbringen, daß nur 1 Molekül Nitrosylchlorid reagierte. Da aber gleichzeitig eine Anlagerung von Nitrosylchlorid an die Doppelbindung der Erucasäure eintritt, an der eintretenden Blaufärbung erkennbar, müßten insgesamt 2 Moleküle Nitrosylchlorid pro Molekül Fettsäure verbraucht werden. Gegen diese Überlegung spricht aber die Tatsache, daß die Essigsäure, welche als Lösungsmittel angewandt wurde, nicht, oder nur in ganz geringer Menge mit Nitrosylchlorid reagiert, wie die Versuche über die Beständigkeit der Nitrosylchloridlösung (s. unten) zeigen.

Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Ölsäure erzielt. In der Hoffnung, daß die Verhältnisse bei einer einfacheren Fettsäure sich

[59]) Rheinboldt u. Schmitz-Dumont, Ann. 444, 113 (1925).
[60]) Rheinboldt u. Dewaldt, Ann. 451, 273 (1926).

klarer gestalten würden, zog ich die Tiglinsäure in den Bereich meiner Untersuchungen. Die bromometrische Jodzahl betrug bei dieser Säure 250, die Nitrosylzahl wurde zu 273 gefunden. Da die Tiglinsäure (Dimethylacrylsäure) zwei Methylgruppen hat, war mit der Möglichkeit zu rechnen, daß diese beiden Methylgruppen angegriffen würden. Dies war aber nicht der Fall. Nachdem derart alle Fehlerquellen untersucht worden waren, ohne daß eine Aufklärung eintrat, wandte ich meine Aufmerksamkeit erneut der verwandten Nitrosylchloridlösung zu. Zahlreiche und zeitraubende Versuche zeigten, daß das benutzte Nitrosylchlorid nicht genügend rein war. Ein geringer Gehalt an freiem Chlor war bei der bisherigen Darstellung nicht beseitigt worden. Nun lagert sich Chlor leichter an mehrfache Bindungen an als Nitrosylchlorid. Der zu hohe Wert der argentometrischen Analyse wird dadurch verständlich. Infolgedessen verwendete ich nunmehr alle Sorgfalt darauf, eine völlig reine Nitrosylchloridlösung zu bereiten. Die Reinigung gelang durch Anlagerung von Nitrosylchlorid an Quecksilberchlorid und darauffolgende Zerlegung der Doppelverbindung. Nähere Angaben darüber sind in dem Kapitel: „Die Herstellung von reinem Nitrosylchlorid" bereits vorweggenommen worden. Die Beobachtung, daß die Blindproben wechselnde Werte an aufeinanderfolgenden Tagen zeigten, machte eine Untersuchung der Beständigkeit der angewandten Nitrosylchloridlösung nötig. Sie wurde auf verschiedene Art hergestellt:

a) Zu dem über Permanganat destillierten Eisessig gab man 1% Essigsäureanhydrid hinzu, um die Spuren von Wasser zu binden, da dieses das Nitrosylchlorid hydrolysieren würde. Um eine n/10-Lösung herzustellen, wurden darin 6,5 g gereinigtes Nitrosylchlorid gelöst.

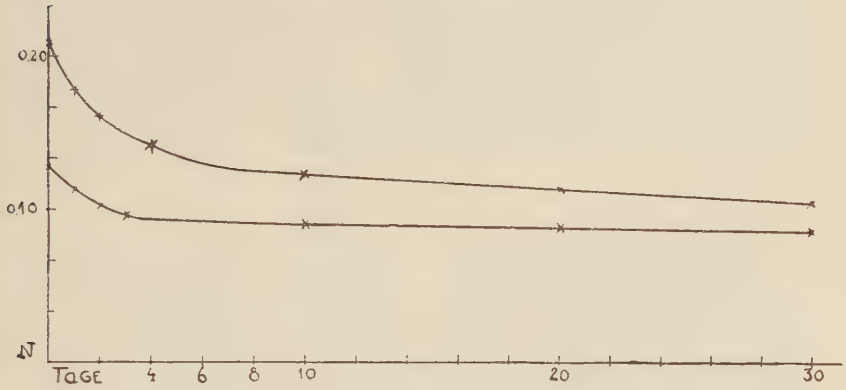
b) Tetrachlorkohlenstoff wurde zunächst über Permanganat destilliert und darauf mit Chlorcalcium getrocknet. Nun leitete man Nitrosylchlorid hinein, bis 6,5 bzw. 13 g absorbiert worden waren. Hierdurch entstanden n/10- bzw. n/5-Lösungen.

Auf ähnliche Weise wurden Nitrosylchloridlösungen in Chloroform, Äther, Benzol und Essigester hergestellt. Aceton, Dioxan und Methylacetat konnten nicht als Lösungsmittel verwendet werden, weil sie vom Nitrosylchlorid angegriffen werden. Die Lösungen wurden in braunen Flaschen und im Eisschrank aufbewahrt, um eine Zersetzung nach der Gleichung:

$$2\,NOCl = 2\,NO + Cl_2$$

durch das Tageslicht zu vermeiden.

Um die Beständigkeit der Lösung zu prüfen, bestimmte man den Titer jeder Lösung nach verschiedenen Zeiten. Charakteristische Ergebnisse sind in nachfolgenden Kurven wiedergegeben:



Aus den Kurven geht hervor, daß der Titer nach dem ersten Tag stark, von da an aber nur langsam abnimmt. Es war also anzunehmen, daß sich auch die Blindproben bei 3tägigem Stehen ändern würden. Bei der Untersuchung der Fette und Fettsäuren wurden daher nur Lösungen angewandt, die schon bereits einen Tag gestanden hatten. Die Ermittlung der Blindprobe ging so vor sich, daß man an jedem der drei Tage den Titer bestimmte und den Mittelwert zur Berechnung der Nitrosylzahl anwandte. Besser verfährt man so, daß man als Blindprobe eine Mischung von Öl mit bekannter und dem Untersuchungsobjekt ähnlicher Jodzahl und die angewandte Lösung nimmt. Hierdurch erreicht man, daß die Lösung, welche die zu untersuchenden Fette enthielt, fast die gleiche Tension und die selben Eigenschaftenn wie die Blindprobe besitzt.

Außerdem ist aus den Kurven ersichtlich, daß die Titerbeständigkeit der Lösungen nicht mit derjenigen der Jod- und Rhodanzahl verglichen werden kann. Als Stabilisierungsmittel könnten die Additionsverbindungen von Nitrosylchlorid mit Metallchloriden brauchbar sein. Positive Ergebnisse zeigten Versuche mit Sublimat und Ferrichlorid. Der Titer derartiger Lösungen war beständiger, doch kam deren Anwendung für die quantitative Anlagerung an organische Fettsäuren und Fette nicht in Frage. Die hydrolysierte Lösung enthält nämlich einen zu hohen Überschuß an Chlorionen,

wodurch die Bestimmung einer geringen Chlorabnahme ungenau wird.

Es kann vielleicht hier erwähnt werden, daß auch Lösungen von Nitrosylbromid in Tetrachlorkohlenstoff nach der Volhardschen Methode durch Bestimmung des Bromwasserstoffs analysiert und richtige Werte erzielt wurden.

Derart hergestellte Lösungen des Nitrosylchlorids konnten erfolgreich für die Fettanalyse benutzt werden. Zunächst seien die Ergebnisse mit reinen Säuren mitgeteilt:

A. Fettsäuren.

I. Tiglinsäure.

Bei den Versuchen über die Anlagerung von Nitrosylchlorid an Fettsäuren wäre es durchaus möglich gewesen, Eisessig allein als Lösungsmittel anzuwenden. Es wurde jedoch vorgezogen, die Lösungsmittel zu benutzen, die auch für Fette geeignet sind, nämlich Eisessig mit 20% Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff allein. Man wog Tiglinsäure in Miniaturbechergläschen und brachte diese in die üblichen Jodzahlkolben. Zum Versuch genügen 25 ccm einer n/10- bis n/5-Nitrosylchloridlösung. Man läßt das Nitrosylchlorid 72 Stunden in der Kälte wirken. Nachdem die Kolben in Kältemischung abgekühlt worden sind, hydrolysiert man die Lösung und spült nach tüchtigem Schütteln mit Wasser nach. Die Gesamtflüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gebracht und der Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Dieser wird nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach Trennung die wäßrige Phase mit der ersten zusammengebracht. Die Bestimmung der Salzsäure kann nach Fajans oder Volhard erfolgen.

II. Erucasäure.

Bei Anwendung von reinen Nitrosylchloridlösungen zur Untersuchung der Erucasäure zeigten sich nicht die früher beschriebenen Fehler. Die Methode, die schon bei den Versuchen mit Tiglinsäure angewandt wurde, ergab zufriedenstellende Werte.

Es sei an dieser Stelle über einige präparative Versuche berichtet, die als Ergänzung der quantitativen Versuche von Interesse sind. Die von Tilden und Forster[61]) beschriebene Methode zur Herstellung der Nitrosochloride der Fettsäuren wurde dahin geändert, daß man Nitrosylchlorid in Lösungen der Fettsäuren in Eisessig einleitete. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser ge-

[61]) Tilden u. Forster, Soc. 65, 324 (1894).

Nitrosylzahlbestimmung.

A I. Tiglinsäure: Rein

JZ. (Kaufmann): 87,0

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1237	12,25	251	Eosin-Na	10 % CCl_4
2	0,1485	13,95	247	do.	do.
3	0,1431	14,01	248	do.	do.
4	0,1681	16,40	247	do.	do.
5	0,2723	27,35	254	do.	do.
6	0,2774	27,60	252	do.	do.
7	0,1296	12,80	250	$FeNH_4(NO_3)_4$	do.
8	0,1373	13,40	247	do.	do.
9	0,1669	16,25	247	do.	do.
10	0,1697	16,68	249	do.	do.
11	0,1263	12,31	247	Eosin-Na	100 % CCl_4
12	0,1247	12,32	251	do.	do.
13	0,1306	12,92	251	do.	do.
14	0,1324	13,06	250	do.	do.
15	0,1338	12,99	246	do.	do.
16	0,1375	13,50	249	do.	do.
17	0,1372	13,49	249	do.	do.
18	0,1374	13,40	247	do.	do.
19	0,1377	13,52	249	do.	do.
20	0,1392	13,60	247	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1— 6: 0,2124
von 7—10: 0,1553
von 11—20: 0,1319
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

schüttelt und die blaue Lösung in Chloroform aufgenommen und abgekühlt. Nach einiger Zeit schieden sich weiße Kristalle aus der Lösung aus, welche bei 96° schmelzen. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab Werte von 802 und 797 (Theorie des monomolekularen Nitrosochlorids der Erucasäure = 404). Dies zeigt, daß sich die monomolekulare blaue Lösung zu dem bimolekularen weißen Stoff polymerisiert. Die Behauptung Tildens [62]), daß die kristallisierten Stoffe Oxime sind und die wahren Nitrosoverbindungen als erste Stufe in dem Prozeß zu bezeichnen sind, ist durch die Untersuchungen von Baeyer [63]) und Wallach [64]) wider-

[62]) Tilden u. Forster, Soc. 65, 324 (1894).
[63]) Baeyer, Ber. 28, 641, 1586 (1894); Ber. 29, 1078 (1896).
[64]) Wallach, Ber. 28, 1311 (1895).

legt worden. Die genannten Autoren schreiben: „... Diese blaue bzw. grüne Farbe (von Nitrosoparaffinen und Nitrosobenzol usw.) entsteht auch bei Einwirkung von Nitrosylchlorid oder salpetriger Säure auf viele der untersuchten ungesättigten Verbindungen, besonders in den Anfangsstadien des Prozesses, obgleich die schließlich erhaltenen kristallinen Verbindungen farblos sind. Dies führt uns zu der Annahme, daß in solchen Fällen die Bildung der wahren Nitrosoverbindungen der erste Schritt in diesem Prozeß ist. Wir haben nun sichergestellt, daß die Nitrosochloride von Propylen, Butylen und Amylen in Wirklichkeit ... Oxime sind ..." [65]) Die blauen monomolekularen Lösungen der Nitrosochloride in Eisessig wurden mit Natriumacetat behandelt und dann mit Zinkstaub reduziert. Die Lösung färbte sich braun und es schieden sich wiederum weiße Kristalle aus, die nicht näher untersucht wurden. Wahrscheinlich sind hierbei, analog den Ergebnissen von Wallach [66]), Amine entstanden.

Nitrosylzahlbestimmung.

A II. Erucasäure: Rein
JZ. (Kaufmann): 73,5

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1695	4,36	72,6	Eosin-Na	20 % CCl_4
2	0,1734	4,98	72,8	do.	do.
3	0,1769	5,10	73,0	do.	do.
4	0,1947	5,60	73,0	do.	do.
5	0,2012	5,85	73,6	do.	100 % CCl_4
6	0,2016	5,85	73,5	do.	do.
7	0,2247	6,48	73,1	do.	do.
8	0,2317	6,75	72,8	do.	do.
9	0,2352	6,88	74,1	do.	do.
10	0,2357	6,85	73,6	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1— 4: 0,1427
von 5—10: 0,1947
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

[65]) Tilden u. Forster l. c.: „... This blue coloration is also produced during the action of nitrosyl chloride or of nitrous acid on many of the unsaturated compounds experimented with, espacially in the early stages of the process, although the crystalline compound ultimately obtained is colourless. This leads us to think that probably in such cases the formation of true nitroso-compounds is actually the first step in the process. We have now ascertained that the nitrosochlorides of propylene, butylene and amylene (trimethyl-ethylene), are in reality ... oximes."

[66]) Wallach, Ann. 289, 188 (1912).

III. Ölsäure.

Ein von Kahlbaum bezogenes Präparat ergab bei der Analyse eine Jodzahl (Kaufmann) von 89,2. Die Ölsäure wurde mit reiner Nitrosylchloridlösung untersucht und man erhielt mit der Jodzahl weitgehend identische Werte.

Nitrosylzahlbestimmung.

A III. Ölsäure: Rein
JZ. (Kaufmann): 89,2

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1274	4,50	89,5	Eosin-Na	20% CCl_4
2	0,1289	4,44	87,3	do.	do.
3	0,1305	4,56	88,7	do.	do.
4	0,1320	4,63	88,9	do.	do.
5	0,1847	6,53	89,7	do.	100% CCl_4
6	0,1855	6,55	89,5	do.	do.
7	0,1862	6,60	89,7	do.	do.
8	0,1863	6,60	89,7	do.	do.
9	0,1925	6,76	89,0	do.	do.
10	0,1952	6,91	89,7	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1— 4: 0,1427
von 5—10: 0,1718
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

IV. Linol- und Linolensäure.

Die Untersuchung eines Gemisches von Linol- und Linolensäure ließ erkennen, daß das Nitrosylchlorid sich an alle mehrfachen Bindungen anlagert. Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß ich das gleiche Gemisch auch präparativ mit Nitrosylchlorid behandelte. Hierbei entstand eine grüne Lösung, die sich unter starker Wärmeabgabe in ein dunkelbraunes Öl verwandelte. Diese Farbänderung beruht ohne Zweifel auf der Umwandlung der Nitrosoverbindungen in die Oxime:

Nitrosylzahlbestimmung.

A IV. Linol- und Linolensäure: Gemisch

JZ. (Kaufmann): 217

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1205	10,21	215	Eosin-Na	100 % CCl_4
2	0,1218	10,30	215	do.	do.
3	0,1227	10,45	216	do.	do.
4	0,1225	10,45	216	do.	do.
5	0,1239	10,50	215	do.	do.
6	0,1242	10,60	216	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1—6: 0,1947
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

Wallach[67]) hat derartige Umwandlungen bei anderen Verbindungen beschrieben. Ich begnügte mich mit der Feststellung, daß auch die beiden hochmolekularen mehrfach ungesättigten Fettsäuren Linol- und Linolensäure-Nitrosochloride bildeten.

V. Linolsäuremethylester.

Gute Ergebnisse erzielte ich mit dem Methylester der Linolsäure. Die Versuchsanordnung war die früher beschriebene. Die Ergebnisse gibt die folgende Tabelle wieder.

Nitrosylzahlbestimmung.

A V. Linolsäuremethylester

JZ. (Kaufmann): 169

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (2-b)}{\text{Einwaage}}.$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1103	7,29	167	Eosin-Na	100 % CCl_4
2	0,1215	8,05	168	do.	do.
3	0,1279	8,62	171	do.	do.
4	0,1256	8,28	167	do.	do.
5	0,1347	8,92	168	do.	do.
6	0,1376	9,11	168	do.	do.
7	0,1377	9,11	169	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1—7: 0,1833
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

[67]) Wallach, Ann. 245, 241 (1888); Ann. 332, 330 (1904).

B. Fette.

I. Leinöl.

Als Lösungsmittel des Nitrosylchlorids wurde Eisessig mit 10% Essigester bzw. 10% Tetrachlorkohlenstoff angewandt. Bei einer Einwirkungsdauer von 48 Stunden erhielt man zu niedrige Werte, jedoch bei Anwendung einer Einwaage von 0,12 g statt 0,10 g ergab sich ein annähernd richtiger Wert. Beim Versuch mit 0,2 g Leinöl als Einwaage und einer n/5-Nitrosylchloridlösung erzielte man bei einer Einwirkungsdauer von 72 Stunden übereinstimmende Werte von 185,2 (Theorie: 185). Einzelheiten sind aus der später gebrachten tabellarischen Zusammenstellung zu entnehmen.

II. Olivenöl.

Bei Anwendung der gleichen Lösungsmittel wie beim Leinöl zeigte sich, daß die Nitrosylzahl von der Einwaage abhängig ist. Eine Einwaage von 0,11 g ergab innerhalb 1% zu niedrige Werte, Einwaagen dagegen von 0,20 g den theoretischen Wert von 87, wie die später folgende Tabelle wiedergibt.

III. Soyaöl.

Bei den Versuchen mit Soyaöl stellte sich wiederum heraus, daß die Einwirkungsdauer, die Stärke der Lösung und die Einwaage eine Rolle spielen. Bei einer 72stündigen Einwirkungsdauer, einer Einwaage von 0,15 bis 0,20 g und einer n/5-Nitrosylchloridlösung ergaben sich theoretische Werte (siehe Tabelle im Anhang).

IV. Rüböl.

Die gleiche Abhängigkeit von Einwaage und Stärke der Lösung zeigten die Versuche mit Rüböl. Die erhaltenen Werte sind aus der später gebrachten Tabelle ersichtlich.

V. Erdnußöl.

VI. Sonnenblumenöl.

VII. Sesamöl.

VIII. Perillaöl.

Bei den vier letztgenannten Fetten wurden die gleichen Lösungsmittel angewandt. Als Blindprobe bediente man sich des schon oben untersuchten Leinöls. Es stellte sich heraus, daß bei Einwaagen, die 1,5 mal so groß waren wie diejenigen, die zur Bestimmung der Jod- und Rhodanzahl angewandt werden, und 0,15 normalen Lösungen sich Werte ergaben, die der theoretischen Jodzahl entsprachen.

IX. Holzöl.

Das Holzöl wurde auch mit Nitrosylchloridlösungen in Tetrachlorkohlenstoff und Eisessig plus Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Nach einer gewissen Zeit hatte sich an den Wandungen des Jodzahlkolbens ein dickes Öl ausgeschieden, wodurch keine brauchbaren Resultate erzielt wurden. Das Anlagerungsprodukt oder das Holzöl selber hatte sich polymerisiert. Diese Polymerisationserscheinung erhielt H. P. Kaufmann [68]) auch bei der Anlagerung von Rhodan an Elaeostearinsäure, die als Glycerid der Hauptbestandteil des Holzöls ist. Auch von anderen Autoren wurde die Polymerisation des Holzöls untersucht und beschrieben [69]).

Nunmehr folgen die Tabellen der Ergebnisse der soeben beschriebenen Versuche mit Fetten:

Additionsbestimmung.

B I. Leinöl: Raffiniert

JZ. (Kaufmann): 185

$$\text{JZ. (NOCl)} = \frac{2{,}538\,(a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm (0,1 n)	Ber. JZ.	Anlagerungsdauer in Stdn.	Lös.-Mittel Eisessig + x %
1	0,0963	6,85	180	48	10 % Essigester
2	0,0969	6,54	171	48	do.
3	0,1026	7,20	178	48	do.
4	0,1027	7,30	180	72	do.
5	0,1092	7,60	176	48	do.
6	0,1208	8,71	183	48	do.
7	0,1209	8,60	180	48	do.
8	0,1239	8,95	183	48	do.
9	0,2009	14,75	186	72	10 % CCl_4
10	0,2013	14,70	185	72	do.

Bemerkung. n der NOCl-Lösung von 1— 8: 0,1247
von 9—10: 0,2123.

---

[68]) H. P. Kaufmann, Ber. 59, 1390 (1926).

[69]) K. H. Bauer, Chem. Umschau 29, 1 (1922); 32, 3 (1925); A. Eibner ebenda 31, 69 (1924); A. Grün, Z. Ang. 39, 381 (1926); H. Wolff, Chem. Umschau 31, 98 (1924); 33, 70 (1926).

Additionsbestimmung.

B II. Olivenöl: Raffiniert

JZ. (Kaufmann): 87,0

$$\text{JZ. (NOCl)} = \frac{2{,}538\,(a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm (0,1 n)	Ber. JZ.	Anlagerungsdauer in Stdn.	Lös.-Mittel Eisessig + x %
1	0,1003	3,38	85,5	72	10% Essigester
2	0,1005	3,40	85,8	72	do.
3	0,1026	3,47	85,7	72	do.
4	0,1027	3,47	85,6	72	do.
5	0,1162	3,95	86,1	72	do.
6	0,1165	3,95	86,0	72	do.
7	0,1500	5,15	87,0	72	10% CCl_4
8	0,1513	5,20	87,1	72	do.
9	0,1998	6,85	86,9	72	do.
10	0,2002	6,85	86,7	72	do.

Bemerkung. n der NOCl-Lösung von 1— 6: 0,1313
von 7—10: 0,1825.

Additionsbestimmung.

B III. Soyaöl: Raffiniert

JZ. (Kaufmann): 130

$$\text{JZ. (NOCl)} = \frac{2{,}538\,(a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm (0,1 n)	Ber. JZ.	Anlagerungsdauer in Stdn.	Lös.-Mittel Eisessig + x %
1	0,1075	5,10	120	48	20% Essigester
2	0,1103	5,75	132	48	do.
3	0,1207	6,10	128	48	do.
4	0,1213	6,18	129	48	do.
5	0,1359	6,86	128	72	10% CCl_4
6	0,1388	7,16	131	72	do.
7	0,1502	7,70	130	72	do.
8	0,1511	7,76	130	72	do.
9	0,2014	10,30	130	72	20% CCl_4
10	0,2020	10,42	131	72	do.

Bemerkung. n der NOCl-Lösung von 1— 4: 0,1262
von 5— 8: 0,2095
von 9—10: 0,1974.

Additionsbestimmung.

B IV. Rüböl: Raffiniert.

JZ. (Kaufmann): 111,4

$$\text{JZ. (NOCl)} = \frac{2{,}538\,(a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm (0,1 n)	Ber.JZ.	Anlagerungs-dauer in Stdn.	Lös.-Mittel Eisessig + x %
1	0,1027	4,13	102	72	20% CCl_4
2	0,1035	3,92	96	72	do.
3	0,1145	4,75	106	72	do.
4	0,1167	4,93	107	72	do.
5	0,1338	5,80	110	72	do.
6	0,1388	6,00	110	72	do.
7	0,1553	6.80	111	72	do.
8	0,1545	6,83	112	72	do.
9	0,1842	5,75	110	72	do.
10	0,1892	8,30	111	72	do.

Bemerkung. n der NOCl-Lösung von 1— 4: 0,1163
von 5—10: 0,1974.

Nitrosylzahlbestimmung.

B V. Erdnußöl: Raffiniert

JZ. (Kaufmann): 162

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\,(a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1217	7,73	161	Eosin-Na	20% CCl_4
2	0,1224	7,76	161	do.	do.
3	0,1239	7,75	159	do.	do.
4	0,1247	7,80	159	do.	do.
5	0,1319	8,30	160	do.	do.
6	0,1312	8,34	161	do.	do.
7	0,1342	9,55	161	do.	do.
8	0,1355	8,66	162	do.	do.
9	0,1357	8,68	162	do.	do.
10	0,1360	8,66	161	do.	do.

Bemerkung: n der Lösung von 1— 4: 0,1319
von 5—10: 0,1678
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

Nitrosylzahlbestimmung.

B VI. Sonnenblumenöl: Raffiniert

JZ. (Kaufmann): 127

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1320	6,50	125	Eosin-Na	100 % CCl_4
2	0,1331	6,61	126	do.	do.
3	0,1347	6,65	125	do.	do.
4	0,1347	6,65	125	do.	do.
5	0,1459	7,25	126	do.	do.
6	0,1472	7,32	126	do.	do.
7	0,1593	7,42	126	do.	do.
8	0,1494	7,47	127	do.	do.
9	0,1565	7,77	126	do.	do.
10	0,1614	8,02	126	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1—10: 0,1606
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

Nitrosylzahlbestimmung.

B VII. Sesamöl: Raffiniert

JZ. (Kaufmann): 108

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1327	5,60	107	Eosin-Na	100 % CCl_4
2	0,1331	5,63	107	do.	do.
3	0,1346	5,74	108	do.	do.
4	0,1355	5,77	108	do.	do.
5	0,1357	5,77	108	do.	do.
6	0,1465	6,30	109	do.	do.
7	0,1472	6,27	108	do.	do.
8	0,1523	6,55	109	do.	do.
9	0,1542	6,62	109	do.	do.
10	0,1638	6,97	108	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1—10: 0,1572
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

Nitrosylzahlbestimmung.

B VIII. Perillaöl

JZ. (Kaufmann): 186

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1203	8,70	183	Eosin-Na	100 % CCl_4
2	0,1272	9,20	183	do.	do.
3	0,1357	9,85	184	do.	do.
4	0,1359	9,90	185	do.	do.
5	0,1367	9,90	184	do.	do.
6	0,1369	9,92	184	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung: 0,1637
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

Nitrosylzahlbestimmung.

B IX. Holzöl

JZ. (Kaufmann): 162

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\ (a-b)}{\text{Einwaage}}$$

Lfde. Nr.	Einwaage g	(a—b) ccm	NO-Z.	Indicator	Lös.-Mittel
1	0,1319	5,35	103	Eosin-Na	100 % CCl_4
2	0,1376	5,81	107	do.	do.
3	0,1390	6,31	115	do.	do.
4	0,1405	5,37	97	do.	do.
5	0,1586	6,90	110	do.	do.
6	0,1584	5,94	95	do.	do.

Bemerkung. n der Lösung von 1—6: 0,1637
Anlagerungsdauer: 72 Stunden.

Bewertung der Resultate.

1. Die Bestimmung des Nitrosylchloridgehaltes in organischen Lösungsmitteln nach den Methoden von Mohr, Volhard und Fajans liegt innerhalb der Fehlergrenze dieser Methoden, d. h. innerhalb 1%.

2. Die Bestimmung der quantitativen Anlagerung von Nitrosylchlorid an Fette ist nicht mit Sicherheit auf 1% genau. Dafür sind folgende Gründe maßgebend:

a) Die Einwaage muß 1,2 mal so groß sein wie bei der Bestimmung der Jodzahl. Eine stärkere Nitrosylchloridkonzentration ist nötig. Die Titerbeständigkeit ist von der Konzentration abhängig. Je höher die Konzentration, desto größer ist die Unbeständigkeit der Lösung. Will man sich also einer für praktische Zwecke geeignete Menge von Lösungen bedienen, so darf man nur eine gewisse Größe der Einwaage wählen.

b) Der Endpunkt der Titrationen bei fetthaltigen Lösungen ist nur bei genügender Übung leicht erkennbar.

c) Zeit und Temperatur spielen eine Rolle, doch ist in 72 Stunden der Endwert erreicht.

d) Undichte Kolben geben zu falschen Resultaten Veranlassung.

Demnach ist die Nitrosylchloridtitration empfindlicher als die Jodzahlbestimmung und eine genaue Beachtung der Vorschrift ist nötig. In Anlehnung an das von der Wizöff [70]) angewandte Schema soll daher nochmals die genaue Bestimmung der Nitrosylzahl kurz zusammengefaßt werden:

Nitrosylzahl.

Erläuterung: Die Nitrosylzahl gibt an, wieviel Prozent Nitrosylchlorid, als Jod berechnet, eine Substanz unter bestimmten Bedingungen binden kann.

Zweck: Maßstab für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen.

Meßeinheit: g Jod/100 g Fett.

Abkürzung: NO-Z.

Herstellung der Nitrosylchloridlösungen. Die angewandten Lösungsmittel werden zunächst über Permanganat destilliert. Man kann Eisessig, mit 1% Essigsäureanhydrid und 20% Tetrachlorkohlenstoff versetzt, oder Tetrachlorkohlenstoff, welcher mit Chlorcalcium getrocknet worden ist, als Lösungsmittel gleich gut verwenden. Das Nitrosylchlorid, das auf bekannte Weise hergestellt wird, muß zunächst über die Doppelverbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$ gereinigt werden. Das Sublimat enthaltende Glas-

[70]) Wizöff, Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie I. Teil 2. Aufl., verbunden mit II. Teil 1. Aufl. Stuttgart, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1930.

gefäß wird auf — 20° gekühlt, wodurch das eingeleitete Nitrosylchlorid kondensiert wird. Nach mehrstündigem Stehen wird das überschüssige Chlor und der Chlorwasserstoff durch Öffnen des Hahns vertrieben. Durch geringes Erwärmen kann das Nitrosylchlorid in die oben genannten Lösungen eingeleitet werden, und zwar 6,5 – 13 g. Am vorteilhaftesten werden sie in einem Eisschrank aufbewahrt, doch ist es wichtiger, sie vom Tageslicht fernzuhalten.

Verfahren. Folgende Einwaagemengen können gewählt werden:

0,14—0,12 bei Fetten mit hoher JZ.
0,14—0,20 bei Fetten mit mittlerer JZ.

Die Fette wiegt man in Miniaturbechergläschen und bringt sie in gekühlte (Temperatur des schmelzenden Eises) Jodzahlkolben. Hierzu läßt man 25 ccm der Nitrosylchloridlösung fließen. Die Kolben werden nun mit Paraffin gut versiegelt und drei Tage lang im Eisschrank gelassen. Nach Zugabe von Wasser unter die Oberfläche wird das Nitrosylchlorid hydrolysiert. Das Ganze wird tüchtig geschüttelt und die Innenseite des Kolbens mit Wasser abgespült. Die Gesamtflüssigkeit wird in einen Scheidetrichter gebracht und der Tetrachlorkohlenstoff entfernt. Dieser wird nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach Trennung der wäßrigen Phase mit der ersten zusammentitriert. Die Bestimmung der Salzsäure kann nach Fajans oder Volhard erfolgen.

Für die Blindprobe wird der Mittelwert der drei während des Reaktionsverfahrens bestimmten Blindproben verwendet. Auch kann sie aus einem auf gleiche Weise zur Reaktion gebrachten Fett (Fettsäure) mit bekannter Jodzahl bestehen.

Berechnung.

A. Bei Bestimmung der Salzsäure nach Fajans.

Gegeben:

e = Einwaage
a = verbrauchte n/10-Silbernitratlösung (für die Blindprobe)
b = verbrauchte n/10-Silbernitratlösung (für den Hauptversuch)

$$\text{Berechnet: NO-Z.} = \frac{2{,}538\,(a - b)}{e}$$

NO-Z._0 = NO-Z. des zur Blindprobe angewandten Fetts
e_0 = Einwage des zur Blindprobe angewandten Fetts
b_0 = verbrauchte n/10-Silbernitratlösung (für die Blindprobe)

$$\text{Berechnet: NO-Z.} = \frac{\text{NO-Z.}_0 \cdot e_0 + 2{,}538\,(b_0 - b)}{e}$$

B. Bei Bestimmung der Salzsäure nach Volhard.

e = Einwaage

a = verbrauchte n/10-Ammoniumrhodanidlösung (für den Hauptversuch)

b = verbrauchte n/10-Ammoniumrhodanidlösung (für die Blindprobe)

$$\text{NO-Z.} = \frac{2{,}538\,(a - b)}{e} \quad \text{oder (s. oben):}$$

$$\text{NO-Z.} = \frac{\text{NO-Z.}_0 \cdot e_0 + 2{,}538\,(a - a_0)}{e}$$

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

1. Tiglinsäure-, Linol- und Linolensäurenitrosochlorid wurden neu hergestellt. Das Nitrosochlorid der Erucasäure wurde mit Natriumacetat, Eisessig und Zinkstaub zum Amin reduziert.

2. Mit gereinigtem Nitrosylchlorid (über die Additionsverbindung $HgCl_2 \cdot NOCl$) konnte man reine n/10- und n/5-Lösungen herstellen.

3. Die Titerbeständigkeit dieser Lösungen wurde an Hand von Kurven wiedergegeben.

4. Lösungen von Nitrosylchlorid in organischen Lösungsmitteln ließen sich durch Bestimmung der bei der Hydrolyse gebildeten Salzsäure auf maßanalytischem Wege mit genügender Genauigkeit analysieren. Brauchbar sind die Methoden von Kolthoff, Mohr, Volhard und Fajans; nicht geeignet ist die Methode von Winkler.

5. Die quantitative Anlagerung von Nitrosylchlorid an ungesättigte Fettsäuren und Fette wurde untersucht. Es gelang bei bestimmten Versuchsverhältnissen mit der Jodzahl identische Werte zu erzielen.

Wenn somit die Erwartung einer partiellen Anlagerung des Nitrosylchlorids an mehrfach ungesättigten Säuren sich nicht erfüllte, so erscheinen die vorstehend geschilderten Versuche doch von wissenschaftlichem Wert. Im Gegensatz zu den Halogenen geht das Nitrosylchlorid nicht oder nur schwer Substitutionsreaktionen ein. Es liegt deshalb nicht die Gefahr vor, daß in einer längeren Kohlenstoffkette der an die Kohlenstoffatome gebundene Wasserstoff substituiert wird und infolgedessen zu hohe Werte erzielt werden. Bekanntlich liegt in der Substitution die häufigste Fehlerquelle der

Jodzahl-Bestimmungsmethoden. Sie ist noch weit störender bei anderen Gruppen organischer Verbindungen, so z. B. bei den ätherischen Ölen. Orientierende Versuche in dieser Richtung haben bereits die Brauchbarkeit der von mir ausgearbeiteten Nitrosylzahlbestimmung erwiesen. Das p-Methoxypropenylbenzol (Anethol) lieferte mit Nitrosylchlorid, in der vorbeschriebenen Weise umgesetzt, mit großer Genauigkeit den einer Doppelbindung entsprechenden Wert. Vergleichsweise sei erwähnt, daß bei den meisten Jodzahlbestimmungsmethoden durch Substitution zu hohe Werte gefunden werden. Eine weitere Gruppe natürlich vorkommender ungesättigter Stoffe sind Kohlenwasserstoffe, von denen der Kautschuk genannt werden möge. Orientierende Versuche zeigten, daß gelöster Kautschuk Nitrosylchlorid anlagert und die erhaltenen Werte innerhalb von 2% mit der Theorie übereinstimmten. Weiterer Ausbau der maßanalytischen Bestimmung des Nitrosylchlorids und ihre Anwendung in der organischen Titrieranalyse erscheint demnach durchaus erfolgversprechend.

Neben der rein analytischen Auswertung der Anlagerung des Nitrosylchlorids an ungesättigte Stoffe ist aber auch der weitere Ausbau dieser Versuche in präparativer Richtung erwünscht. Durch Reduktion der Nitrosochloride erhält man Aminosäuren, die insbesondere bei den hochmolekularen Fettsäuren noch wenig erforscht sind. Gelingt es weiterhin, in den Nitrosochloriden ungesättigter Fettsäuren das Halogen gegen die — SH-Gruppe auszutauschen, so eröffnet sich hier ein Weg zur Darstellung von Aminomercaptocarbonsäuren, die wegen ihrer physiologischen Bedeutung (Glutathion) ein erstrebenswertes Ziel der organischen Synthese sind.

Vorstehende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. H. P. Kaufmann ausgeführt, dem auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und persönliches Wohlwollen gedankt sei.

Großbetrieb für Dissertationsdruck Robert Noske, Borna-Leipzig.

Lebenslauf.

Am 14. Juni 1908 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Luis Roever zu Mexiko geboren. Ich habe preußische Staatsangehörigkeit Von 1915 bis 1920 besuchte ich eine amerikanische Privatschule in New York und von 1920 bis 1927 die deutsche Oberrealschule in Barcelona, Spanien, wo ich im Juni das deutsche Abiturientenexamen bestand. In Cambridge, Massachusetts, studierte ich 8 Semester an der Massachusetts Institute of Technology Chemische Technologie (Chemical Engineering) und erwarb im Juni 1931 den Grad des Bachelor of Science. Meine praktische Ausbildung führte ich in der Bethlehem Steel Co. in Buffalo, der Eastern Manufacturing Co. (Paper and Pulp Mill) in Maine, der Merrimac Chemical Co. in Boston, der Revere Sugar Refinery in Boston und der Tide Water Oil Co. in New Jersey durch. Im W.S. 1931/32 kam ich an die Wilhelms-Universität in Münster i. W. und führte am Institut für Pharmazie und chemische Technologie unter Leitung von Professor Dr. H. P. Kaufmann meine Studien fort.

Paul Roever.